中温黑色磷化膜的研究

王建胜[1],刘力拓[2]
(1.中国嘉陵集团,重庆 400032;2.西安航天化学动力厂,陕西 西安 710025)

[摘 要] 为了研究一种中温黑色磷化工艺,借助金相显微镜和扫描电镜对磷化膜的结构和形貌进行表征。黑色磷化膜表调后的厚度为6μm,其厚度为表调前传统磷化膜的1/3左右。通过表调也可使磷化膜均匀、致密,耐蚀性得到明显提高。硫酸铜点滴腐蚀时间是国家标准的4倍,氯化钠浸渍达72h。结果得到了一种成本低廉、无沉渣、无毒、膜黑的工业生产型磷化液。此工艺可以满足工业化批量生产要求。

[关键词] 磷化处理;中温;黑色,金相显微镜;SEM;发黑工艺
[中图分类号]TG178 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2008)01-0064-03

Reserch on the Black Phosphating Film at the Mid-temperature

WANG Jian-sheng[1], *LIU Li-tuo*[2]
(1. China Jialing Group, Chongqing 400032, China;
2. Xi'an Aerospace Chemical Propulsion Factory, Xi'an 710025, China)

[**Abstract**] A black phosphating process at mid-temperaturem was discussed. The morphology and structure of the phosphating film were analyzed by means of the gold mutually microscope and SEM. The thickness of the black phosphating coating can reach to 6μm by surface conditioning process, which is nearly one third the thickness of the traditional phosphating coating without surface conditioning process. And it shows that the compact and continuity, corrosion resistance of the film will be improved obviously by surface conditioning process. The corrossion time in copper sulfate spot test is four times as high as national standard and the time for sodium chloride bath test is up to 72h. It was found out that the obtained black phosphating film is low cost, no-sedimented, nonpoisonous, and can make the production of phosphating bath industrialized. The technics can meet the requirements of the industrialized mass production.

[**Key words**] Phosphating; Mid-temperature; Black; Gold mutually microscope; SEM; Blackening process

0 引 言

钢铁件的黑色磷化膜是以磷酸盐、磷酸等对钢铁基体进行表面处理,使其形成一层非金属、不导电的转化膜层[1]。随着现代工业的飞速发展,许多新的磷化技术已经被研究。磷化过程不但要求具有高耐蚀性能,而且要求具有其它性能,如磷化膜的颜色要求越来越黑,中温膜的颜色要求和高温的颜色一致。尤其是出口产品要求更高,即具有高耐蚀、膜层细密、黑色。为了在钢材表面得到黑色美观的膜层,一般采用高温煮黑、常温发黑和高温磷化发黑工艺。高温煮黑能耗大,污染严重;常温发黑膜附着力、耐蚀性差;高温磷化发黑工艺温度在95℃以上,磷化液稳定性差、沉渣多。因此中温黑色磷化工艺成为近期研究热点。目前中温黑色磷化还存在黑色度、均匀度差,膜层附着力、耐蚀性差等问题;对膜层组织结构的研究也不多[2-5]。本文研究的中温黑色磷化液是在Zn-Mn系磷化液的基础上加入发黑剂,得到均匀致密的黑色磷化膜,并加入复合稳定剂,可有效控制磷化液的沉渣,并对膜层组织结构进行金相、SEM表征。

[收稿日期]2007-10-25
[作者简介]王建胜(1981-)男,陕西渭南人,助理工程师,学士,从事涂装技术、化学镀等表面处理的工作与研究。

1 试验部分

1.1 工艺参数及控制条件

1)试验材料 Q235冷轧钢板,100mm×60mm×2mm。

2)工艺流程 钢材→脱脂→水洗→酸洗→水洗→表调[6-7]→磷化→水洗→干燥。

3)溶液组成与工艺条件 试剂均为工业级原料,原料及配方见表1,用自来水配制成9倍浓缩液,外观为淡绿色透明溶液,TA(总酸):FA(游离酸)为10~12,磷化温度65~75℃,磷

表1 原料及配方

Table 1 Raw materials and formulation

药 品	规 格	用量/(g·L^{-1})
磷酸二氢锌	工业级	150~200
马日夫盐	工业级	60~80
硝酸锌	工业级	80~150
促进剂	工业级	2~20
复合稳定剂	工业级	5~30
发黑剂	自制	少许

化时间 10～20min。所用表调剂为市售的 Zn-Mn 系胶体钛表调剂，用量为 0.1%～0.3%，在室温下处理 0.5～2min。

1.2　性能测试

1）膜的外观评价　按 GB6807-86《钢铁工件涂漆前磷化处理技术条件》[8]评价，且膜层要连续、光滑、致密、无挂灰、无水印现象为合格。

2）膜的耐蚀性　按 GB6807-86《钢铁工件涂漆前磷化处理技术条件》检测，硫酸铜点滴法和 3% NaCl 溶液浸渍法进行。硫酸铜检测液点滴 3min 为合格；室温下 3% NaCl 溶液浸泡 2h，目视检查，以钢材基体表面不出现锈蚀或黄色锈迹为合格。

3）膜厚的测定　应用 HCC-24A 电脑涂层测厚仪（上海华阳检测仪器有限公司）测量磷化膜的厚度。

4）金相显微镜表征　应用 Nikon EPIPHOT-300 大型数码显微镜观察磷化膜的特点。

5）SEM 表征　应用 KYKY-1000B SEM 对磷化膜的形貌进行表征。

1.3　工作液的使用与调整

1）工作液的配制

取 1 份浓缩液加入 9 份水，即可使用，在实际生产过程中工作液的总酸偏低时，按下面的经验公式补充溶液。

$$V_{溶} = V_1 \times D_{增} / D_{溶}$$

式中，$V_{溶}$ 为需补加浓缩液的体积，L；V_1 为工作液的体积，L；$D_{增}$ 为需增加工作液的点数；$D_{溶}$ 为浓缩液的点数（由于生产过程中 $V_1 \gg V_{溶}$），所以可以忽略加入浓缩液的体积对工作液体积的影响）。

2）游离酸点的调整

1.2kg 的 H_3PO_4（85%）可升高每立方米槽液游离酸 1 个点；0.55kg Na_2CO_3 可降低每立方米槽液游离酸 1 个点。

2　结果与讨论

2.1　促进剂的影响

氧化剂是作为阴极去极化阳极，而在磷化液配方中采用的一种化学反应型加速剂，主要作用是加速氢离子在阴极的放电速度，促使磷化第 1 阶段的酸蚀速度加快，因此，可以称为金属腐蚀的催化剂[9]。Ni^{2+} 是最有效、最常用的磷化促进剂，其含量不宜过低，否则膜层薄，与铜盐不同的是，大量添加镍盐不会产生不良影响。而本试验选用硝酸镍，硝酸镍在磷化反应初期能够形成大量的晶核以促进成膜，它不仅能加速磷化、细化结晶，而且能提高膜的抗腐蚀能力。表 2 为硝酸镍对耐蚀性及膜层的影响。

表 2　硝酸镍对耐蚀性及膜层的影响

Table 2 Effect of nickel nitrate on the phosphating film and corrosion resistance

硝酸镍（工业级）/（g·L^{-1}）	耐蚀性（硫酸铜点滴）/min	膜层外观
2	1.5	不均匀、发花、致密灰色膜
5	3	较均匀、致密黑灰色膜
8	5	均匀、连续、致密黑色膜
10	8	均匀、连续、致密黑色膜
12	8.5	均匀、连续、致密黑色膜
15	10	均匀、连续、致密黑色膜
20	10	均匀、致密黑色膜

通过大量试验，加入硝酸镍 10～15g/L，能得到外观和耐蚀性都能满足工业生产要求的磷化液，但是加入过多的硝酸镍，其成本有所升高，也对环境造成很大的危害，所以本工艺选用 10g/L（浓缩液，工作液为 1g/L）硝酸镍，能得到均匀细致连续的磷化膜。

2.2　复合稳定剂的影响

稳定剂在磷化中起络合作用，它与 Fe^{2+} 形成稳定的络合物。能有效防止沉渣生成，提高槽液的稳定性，使磷化膜结晶细化均匀[10]。稳定剂大多是含 2 个以上的羧基和羟基的有机酸（盐、酯），如酒石酸、EDTA、丹宁酸、柠檬酸等。这类添加剂在磷化过程中起很好的作用，如减少沉淀、细化结晶、降低膜重、疏松污垢、加速磷化等。复合稳定剂对磷化液的影响情况见表 3。通过大量试验得到加入柠檬酸铵 20g/L 和 EDTA 5g/L 的复合稳定剂，可以有效控制磷化液的沉渣，这就是本试验无沉渣的原因。

表 3　复合稳定剂对磷化液的影响

Table 3 Effect of composite stabilizer on the phosphating bath

复配比例（试剂单位 g/L）	磷化液外观及稳定性
柠檬酸铵：EDTA = 20：0	绿色透明液体，工作液有大量沉渣
柠檬酸铵：EDTA = 20：2	绿色透明液体，工作液有少量沉渣
柠檬酸铵：EDTA = 20：5	蓝绿色透明液体，工作液无沉渣
柠檬酸铵：EDTA = 20：10	蓝色半透明液体，工作液有少量沉渣
柠檬酸铵：EDTA = 0：5	蓝色半透明液体，工作液有大量沉渣

2.3　酸比的影响

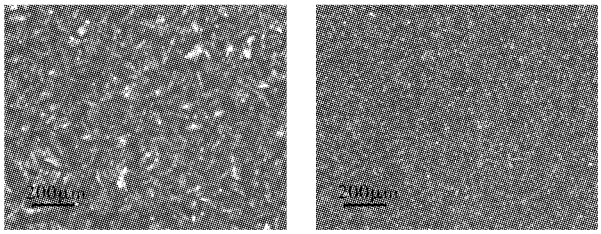
磷化液的总酸 、游离酸及酸比是影响磷化质量及外观的重要因素。酸比太大，磷化液易形成沉渣，成膜不好，膜粗糙多孔；酸比太小，成膜很薄，甚至不成膜，且钢铁基体腐蚀严重。经过大量实验得到酸比控制在 10～12 最佳，成膜连续、均匀、细密。

2.4　表调与打磨的影响

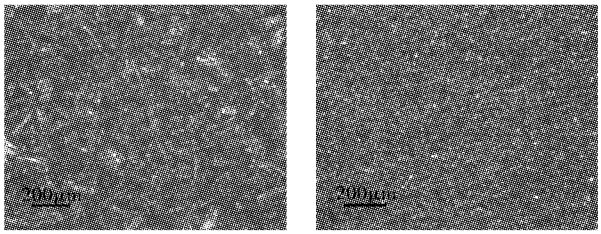
表面调整（表调）是在磷化前使工件表面形成吸附胶体钛盐结晶点，成为 1 层分布均匀，数量较多的磷化结晶的晶核。较多的晶核数量能使磷化结晶成长过程中的晶体相互连接，从而限制了晶体继续生长，使磷化膜细密，提高了结合力和耐蚀性。打磨过程也是一种活化基体表面的机械手段，也能使磷化膜结晶细小，致密。图 1a 为未打磨未表调的磷化膜形貌，图 1b 为未打磨经过表调处理的磷化膜形貌，图 1c 为打磨未表调后的磷化膜形貌，图 1d 为打磨表调后的磷化膜形貌。由图 1a、图 1b 明显可以看到表调后结晶细小、致密、均匀，图 1c、图 1d 可以看到打磨后结晶更细小、致密、均匀。另外表调后耐蚀性明显提高，硫酸铜检测液点滴大于 8min（表调前 4min），3% 的 NaCl 溶液浸渍大于 72h（表调前 46h）；膜厚也有一定的影响，表调前后的磷化膜厚由 15～20μm 变为 6～8μm。

2.5　发黑剂的影响

本试验研究的发黑剂为 2 种少量无机物复配而成，其成分中一种是常见金属离子，另一种是稀土类促进剂。若金属离子的加入量多，成膜速度快，膜层疏松，随着该离子的加入会出现膜层泛黄等现象；加入太少，发黑效果不明显。北京化工大学赵景茂[11]等人研究结果表明，稀土类促进剂还具有钝化和净化作用，同时起到缓蚀剂、活化剂和降低膜重的作用，可形成薄而



a 未打磨未表调 50× b 未打磨表调 50×

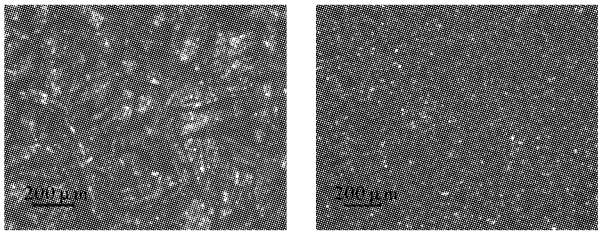


c 打磨未表调 50× d 打磨表调 50×

图1 未加入发黑剂磷化膜的金相组织

Figure 1 Gold mutually micrographs of the microstructures of the phosphate coatings without addition of the blackening agent

致密的磷化膜。图 2a 为未打磨未表调的黑色磷化膜形貌,图 2b 为打磨表调后的黑色磷化膜形貌。由图 1、图 2 可以看出加入发黑剂后磷化膜明显变黑。图 3a、图 3b 为黑色磷化膜的 SEM 组织形貌,图 3c 为未表调未发黑前的针-枝-棒状结晶组织。可以看到表调发黑后的组织为小方块形,堆积规整、紧密,空隙很少,因此,耐蚀性明显提高。通过试验研究知加入0.4g/L(浓缩液)发黑剂得到的膜层最黑、均匀、致密。



a 未打磨未表调黑色磷化 50× b 打磨表调黑色磷化 50×

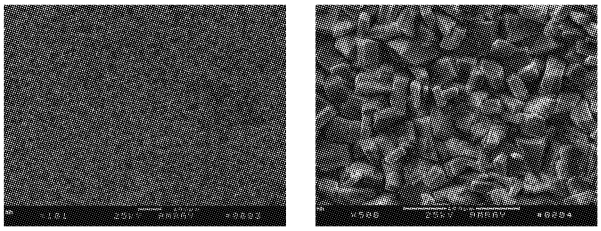
图2 黑色磷化膜的金相组织

Figure 2 Gold mutually micrographs of the microstructures of the black phosphate coatings

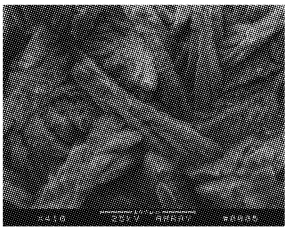
3 结 论

本工艺研究的是一种工业生产型磷化液,该磷化液配制简单(自来水配制,溶解完全即可使用),成本低廉,无毒促进剂(如亚硝酸钠),发黑剂不为亚硒酸,仅为少量无机物,在使用过程中无沉渣、稳定、易控制。工业化使用时仅需将浓缩液按比例稀释,维护和补加磷化液时根据文中的公式计算即可。不允许将工件长期放置于磷化槽内,掉入槽内的工件及时捞出,以免影响磷化液的寿命。试验得到的最佳工艺参数为:磷酸二氢锌 150~200g/L,马日夫盐 60~80g/L,硝酸锌 80~150g/L,促进剂 10g/L,复合稳定剂 25g/L,发黑剂 0.4g/L,表调剂 0.1%~0.33%,TA:FA 为(10~12),磷化温度 65~75℃,磷化时间 10~20min。其膜层性能如下:

1) 金相、SEM 表征膜层黝黑、均匀、连续、致密。



a 黑色磷化膜的SEM 100× b 黑色磷化膜的SEM 500×



c 未表调未发黑磷化膜的SEM 400×

图3 黑色磷化膜的 SEM 形貌

Figure 3 SEM micrographs of the microstructures of the black phosphate coatings

2) 耐蚀性检测,硫酸铜检测液点滴大于 8min,3% 的 NaCl 溶液浸渍大于 72h。

3) 未经表调处理的传统磷化膜厚 15~20μm,表调处理的磷化膜厚 6~8μm。

[参 考 文 献]

[1] 易翔,杨辉琼,郭贤烙,等. 钢铁表面低温黑膜磷化工艺[J]. 表面技术,2003,32(4):48-50

[2] Lietal G. A black phosphate coating for C1008 steel [J]. Surface and Coating Techology,2004,176:215-221

[3] 胡迪. 高耐蚀黑色磷化膜技术[J]. 机械研究与应用,2004,17(5):120-121

[4] 文斯雄. 中温锰系抗蚀黑色磷化工艺[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(2): 39-40

[5] 王修春,潘喜春,李庆刚. 中温锰系黑色磷化膜组织结构和性能[J]. 电镀与涂饰,2007,26(2):13-15

[6] 袁永壮. 磷化前的表面调整工艺[J]. 腐蚀与防护,2006,27(11):590-591

[7] 汪泉发,黎燕. 磷化处理用调整剂的制备和作用[J]. 广州化工,1994,22(4):11-16

[8] GB6807-1986,钢铁工件涂漆前磷化处理技术条件[S].

[9] 张圣麟,陈华辉,李红玲,等. 常温磷化处理技术的研究现状及展望[J]. 材料保护,2006,39(7):42-47

[10] 徐桂英,周晓霜. 紧固件的黑化处理[J]. 表面技术, 2003,32(4):46-50

[11] 赵景茂,左禹. 三种缓蚀剂阴离子对碳钢在 $NaHCO_3$-NaCl 溶液中点蚀的抑制作用[J]. 中国腐蚀与防护学报,2004,24(3):174-178

《表面技术》杂志

欢迎刊登广告

电话:023-68792193 68793154