清洁型免水洗常温锰钙钡系磷化液的研究

刘迎新，余取民，刘婷琛，何协华
（长沙学院，长沙 410003）

[摘 要] 以磷酸二氢锰、硝酸钙、硝酸钡、钼酸钠等为原料配制锰钙钡系磷化液，对 Q235 钢铁试片进行常温磷化，磷化后免水洗，自然干燥 3 h 以上，获得了彩色锰钙钡系磷化膜。分析了磷化膜的形貌和组成，考察了磷化液 pH 值、磷化温度、磷化时间、磷化量等工艺条件对磷化膜性能的影响。结果表明，在磷化液 pH 值 2.3～2.8、磷化温度 5～40 ℃下浸渍磷化 8～10 min，可生成连续、致密且颗粒细小的免水洗锰钙钡系磷化膜；磷化膜由 Fe，Mn，Ca，Ba 的磷酸盐及少量钼酸盐等组成，耐硫酸铜溶液腐蚀时间>85 s，膜质量 0.9 g/m^2 左右，喷涂铁红环氧底漆后的涂层附着力达 1 级。

[关键词] 锰钙钡系磷化液；常温；免水洗
[中图分类号]TG174.45 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)02-0089-03

Study on Cleaning and Free-washing Mn-Ca-Ba Phosphating Solution at Room Temperature

LIU Ying-xin, *YU Qu-min*, *LIU Ting-chen*, *HE Xie-hua*
(Changsha University, Changsha 410003, China)

[**Abstract**] Q235 Steel specimen was phosphated at room temperature in the Mn-Ca-Ba phosphating solution consisting of manganese dihydrogen phosphate, calcium nitrate, barium nitrate and sodium molybdate. Washing-free, colorful phosphate coating was formed after natural drying for 3 hours. The effect of pH value, temperature, treatment time and the lifetime of phosphating solution on the properties of the phosphate coating was investigated. Moreover, the morphology and component of the phosphate coating were analyzed. The results show that continuous and compact phosphate coating is obtained when the specimen is phosphated for 8～10 min under 5～40 ℃ with phosphating solution, whose pH value is 2.3～2.8. The particles of the phosphate coating are very fine. The phosphating coating is composed of phosphate of Fe, Mn, Ca and Ba and a little of molybdate. The time of copper sulphate solution corrosion resistance is more than 85 s, and the weight of coating is around 0.9 g/m^2. The adhesion of the coating reaches 1 grade after being sprayed with iron-red epoxy primer.

[**Key words**] Mn-Ca-Ba phosphating solution; room temperature; free washing

磷化膜最主要的用途是作为涂层的底层，以提高涂层与基体间的结合力和涂层的耐腐蚀性能[1—2]，磷化已成为保证涂装质量的关键工艺技术，是汽车、机械、电器、船舶等制造行业必备的工艺[3]。磷化按主要成膜阳离子的种类，可分为铁系、锌系、锰系、锌锰系、锌钙系等类型，目前还未见到以 Mn^{2+}，Ca^{2+}，Ba^{2+} 作为主要阳离子的锰钙钡系磷化液的报道。磷化后的工件几乎都需水洗[4—5]，会产生大量的有害工业废水。文中研究的锰钙钡系磷化液，磷化前免表面调整，磷化后免水洗，工件从磷化池中出来时附着的磷化液全部用于成膜，不仅可显著减少污水排放，节省资源，而且增加了磷化膜的厚度和耐腐蚀性[6]。此外，生成的磷化膜主要组成为锰、钙、钡的磷酸盐，不溶于碱，因此耐碱性很好。

1 试验

1.1 磷化

选择磷酸、磷酸二氢锰及硝酸钙为主要成膜物质，钼酸钠及硝酸钙为主要加速剂，用助剂 M 稳定磷化液

[收稿日期]2012-11-05；[修回日期]2012-12-14
[基金项目]长沙市科技局项目(K1205054-11)；长沙学院人才引进基金项目(SF080404)
[作者简介]刘迎新(1970—)，女，湖南宁乡人，高级工程师，主要从事表面处理的教学和研究。
[通信作者]余取民(1962—)，男，湖南平江人，教授，主要从事表面处理的教学和研究。

并加快成膜速度,添加硝酸钡加快成膜速度并使磷化液具备生成硫酸钡沉淀去除 SO_4^{2-} 的能力。

常温锰钙钡系磷化液的具体组成为:8.5 ~ 10.0 g/L 磷酸(工业级,质量分数为 85%),10.0 ~ 12.5 g/L 二水合磷酸二氢锰(AR),3.5 ~ 5.0 g/L 四水合硝酸钙(AR),1.0 ~ 1.5 g/L 硝酸钡,0.9 ~ 1.1 g/L 钼酸钠(AR),5.0 ~ 7.0 mL/L 助剂 M。制备磷化液时,先将磷酸、助剂 M、磷酸二氢锰溶于自来水中,再加入硝酸钙、钼酸钠,搅拌溶解后,加自来水至要求体积,再加入硝酸钡,然后用氨水调节磷化液至一定 pH 值。

基材采用 Q235 钢铁试片,其磷化的工艺流程为:脱脂→水冲洗→脱脂除锈→水冲洗→磷化→空气中自然干燥。脱脂液配方为:10 g/L 非离子表面活性剂 JFC-1,12 g/L 非离子表面活性剂 NP-10,15 g/L 碳酸钠。脱脂除锈液配方为:150 g/L 硫酸,250 g/L 盐酸,0.8 g/L 六次甲基四胺,12 g/L JFC 非离子表面活性剂[7]。

1.2　磷化膜的质量检测方法

1) 磷化膜外观。需连续、均匀、致密,呈彩色,不应有局部无膜、膜层疏松、锈蚀、严重挂灰等缺陷。

2) 磷化膜质量。按照 GB/T 12612—90 附录 B 中的规定,在(75±5) ℃的 50 g/L CrO_3 退膜液中测定,利用质量差求出单位面积上的膜质量。

3) 磷化膜耐腐蚀时间。磷化膜外观合格的试片按 GB 6807《钢铁工件涂装前磷化处理技术条件》附录 D 的规定,用点滴法检测。

4) 涂层的附着力和抗冲击性能。在磷化的钢试片上喷涂一层干膜厚 25 μm 左右的铁红环氧底漆,干透后,按 GB 1720—1979《漆膜附着力测定法》的规定,用 QFZ-Ⅱ试验仪测定漆膜附着力[2];按 GB/T 1732—1993《漆膜耐冲击测定法》的规定,用 QJC 漆膜冲击器检测涂层的抗冲击性能(漆膜不被冲破)。

5) 形貌和组成。用日本 Hitachi 公司的 S-3400N(Ⅱ)扫描电子显微镜(SEM)及能谱仪(EDS)检测。

2　结果与讨论

2.1　磷化膜的形貌及组成

将 Q235 钢铁试片浸入 15 ℃、pH 值 2.5 ~ 2.7 并已磷化 0.2 ~ 0.3 m^2/L 的锰钙钡系磷化液中浸渍磷化 7 min,然后在空气中自然干燥 3 h,得到外观合格的锰钙钡系磷化膜。磷化膜的微观形貌见图 1,EDS 分析谱图见图 2。

由图 1 和图 2 可知,该锰钙钡系磷化膜膜层连续、致密,膜颗粒较细小(大多≤2 μm),膜层主要由 Fe,

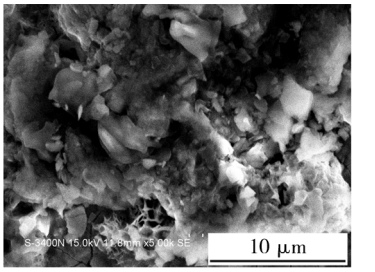


图 1　磷化膜的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM image of phosphate film

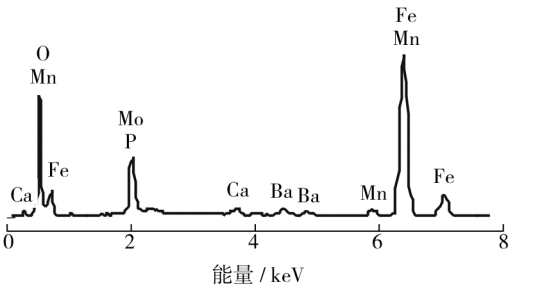


图 2　磷化膜的 EDS 谱图

Fig. 2 The EDS graph of phosphate film

Mn,Ca,Ba 的磷酸盐和少量的钼酸盐组成。磷化液中的钼酸盐、磷酸盐形成磷钼杂多酸,被 Fe 还原,生成沉淀并吸附于锰钙钡系磷化膜孔隙中,使磷化膜显示彩色,提高了磷化膜的致密性,从而提高了磷化膜的耐腐蚀性能。

2.2　磷化工艺参数的影响

将 Q235 钢铁试片浸入 35 ℃且 pH 值 2.6 ~ 2.8 的锰钙钡系磷化液中浸渍磷化 7 min,然后在空气中干燥 3 h,得到了外观合格的锰钙钡系磷化膜。磷化膜的膜质量约 0.9 g/m^2。喷涂一层干膜厚 25 μm 左右的铁红环氧底漆并自然干燥 48 h 后,测得涂层的附着力达 1 级,抗冲击性能达 50 kg · cm。

分别改变锰钙钡系磷化的磷化液 pH 值、磷化时间、磷化温度、磷化后的自然干燥时间等参数进行浸渍磷化,在实验条件下得到的磷化膜均外观合格,各工艺参数对磷化膜耐腐蚀性能的影响见图 3—6。

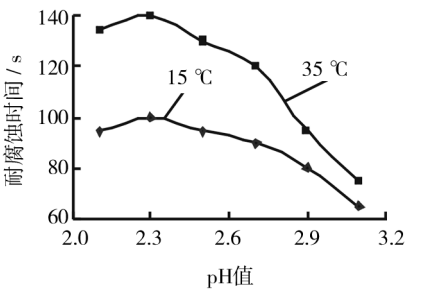


图 3　pH 值对磷化膜耐腐蚀性能的影响

Fig. 3 Effect of pH value on corrodible resistance of phosphating film

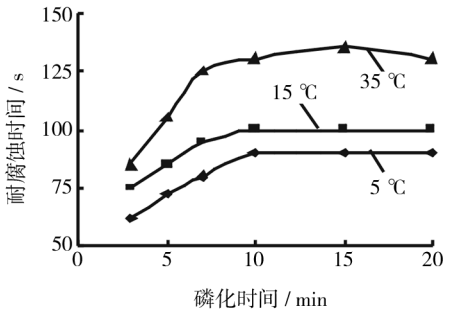


图 4　磷化时间对磷化膜耐腐蚀性能的影响

Fig. 4 Effect of phosphate time on corrodible resistance of phosphating film

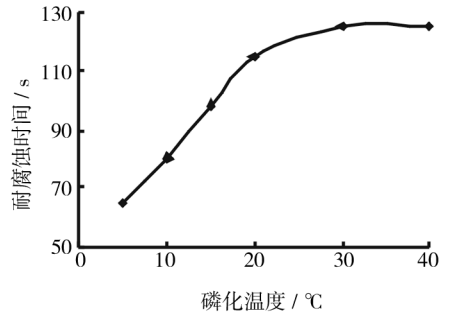


图 5　磷化温度对磷化膜耐腐蚀性能的影响

Fig. 5 Effect of phosphate temperature on corrodible resistance of phosphating film

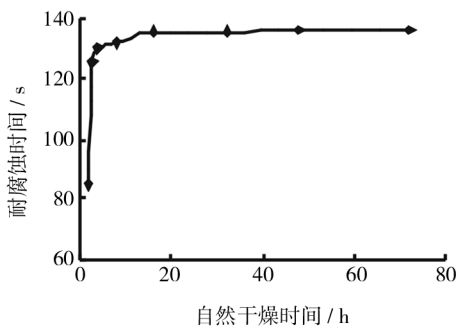


图 6　干燥时间对磷化膜耐腐蚀性能的影响

Fig. 6 Effect of dry time on corrodible resistance of phosphating film

从图 3—6 可知：

1）磷化液的 pH 值对锰钙钡系磷化膜的耐腐蚀时间有明显影响。当 pH≤2.3 时，磷化膜的耐腐蚀时间随着磷化液 pH 值的增大而延长；pH>2.3 时，磷化膜的耐腐蚀时间随着磷化液 pH 值的增大而缩短。pH<2.3 时，磷化液酸度太高，基体腐蚀过快，残存磷化液较多的地方会在干燥过程中挂灰。分析可知，合适的磷化液 pH 值为 2.3～2.8。

2）随着磷化时间的延长，磷化膜的耐腐蚀性能开始提高，但磷化时间达到 8～10 min 后，耐腐蚀性能几乎不再继续提高。磷化温度>15 ℃时，磷化时间应为 7～8 min；磷化温度≤15 ℃时，磷化时间应为 10 min 左右。如此均可获得耐腐蚀时间>85 s 的磷化膜。

3）锰钙钡系磷化膜的耐腐蚀性能随磷化温度的升高而提高。磷化温度低于 20 ℃时，磷化膜的耐腐蚀时间随温度提高而明显延长，但磷化温度超过 20 ℃后，耐腐蚀时间几乎不再变化，5～40 ℃的条件下可生成适用的磷化膜。

4）磷化膜的耐腐蚀性能开始随自然干燥时间的延长而快速提高，自然干燥时间>3 h 时后则缓慢提高，自然干燥时间>20 h 以后几乎不再提高。

2.3　磷化液使用寿命和消耗

不断将 Q235 钢铁试片放入 35 ℃、pH 值 2.70、总酸度 20.60 点的锰钙钡系磷化液中浸渍磷化，磷化时间均为 7 min。磷化 1.0 m^2/L 后，磷化膜的耐腐蚀时间大幅下降，此时磷化液的 pH 值为 2.83，总酸度为 18.50 点。用浓缩的锰钙钡系磷化液调整总酸度至 20.67 点，用氨水调整 pH 值为 2.70，然后进行第二轮磷化。再次连续磷化 1.0 m^2/L 后，磷化液总酸度为 18.42 点，pH 为 2.81。磷化液放置 48 h 后，进行过滤，取沉淀在 120～130 ℃下干燥 3 h，得到干燥的沉渣 0.59 g/m^2。磷化液磷化量与磷化膜耐腐蚀时间的关系见表 1。

表 1　磷化液磷化量与耐腐蚀时间的关系

Tab. 1 The relation between life of phosphate solution and corrodible resistance time

已磷化面积 /($m^2 \cdot L^{-1}$)		0.1	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
耐腐蚀时间/s	一轮	125	127	125	125	110	85	75	60
	二轮	127	125	123	124	112	95	78	60

实验表明，磷化一定面积后的磷化液的磷化性能会逐渐降低，适当补充浓缩液后可恢复磷化性能，相邻两次补充浓缩液之间可磷化面积达 0.8～0.9 m^2/L，磷化过程中，磷化液 pH 值有所升高。分析认为，磷化液的使用寿命较长，材料消耗较少，沉渣少，磷化过程中几乎无废水。

3　结论

采用文中的免水洗常温锰钙钡系磷化液，可在 pH 值 2.3～2.8、磷化温度 5～40 ℃、磷化时间 8～10 min 的条件下于 Q235 钢铁试片表面生成连续、致密且颗粒较细小的磷化膜。膜层主要由 Fe，Mn，Ca 及 Ba 的磷酸盐和少量的钼酸盐组成，耐腐蚀时间>85 s，膜质量在 0.9 g/m^2 左右，喷涂底漆后的涂层附着力达 1 级，

（下转第 100 页）

910 kΩ/□。在 25 ~40 ℃和 80 ~120 ℃范围内,薄膜电阻随温度升高而升高,呈金属特性;在 40 ~80 ℃范围内,薄膜电阻随温度升高而降低,呈半导体特性。这与镍离子注入浓度过高有关[8]。镍离子的电阻温度系数较大,在 0.6% 左右,当镍金属掺杂达到一定程度后,如曲线 b 试样的掺杂浓度达到 1.0×10^{21} 个/cm^3,已接近硅的原子密度,可以使得薄膜呈金属导电特性。在 25 ~40 ℃范围内,导电电子主要由镍离子提供,金属导电沟道占主导地位;温度升高后,薄膜中由非晶硅形成的导电沟道占主导地位,此时薄膜表现半导体特性;当温度继续升高,在 80 ~120 ℃范围内,金属离子在薄膜中的运动加剧,使得薄膜表现出金属特性。

由以上分析可知,镍离子的非晶硅掺杂浓度不能太高。镍离子掺杂浓度为 1.0×10^{21} 个/cm^3 时,非晶硅薄膜会在一定温度范围内失去半导体特性;镍离子掺杂浓度为 2.5×10^{19} 个/cm^3 时,掺杂效果较好,掺杂后薄膜的电阻随温度升高而下降。

薄膜的电阻温度系数(TCR)与电阻、温度的关系为:

$$TCR=\frac{1}{R(T)}\frac{dR(T)}{dT} \qquad (2)$$

对于曲线 a 试样,在 27 ~45 ℃范围内,薄膜方块电阻随温度的变化比较缓慢,平均 TCR 为 -0.2355%;在 45 ~119 ℃范围内,薄膜方块电阻随温度的变化比较明显,从而 TCR 也比较大,平均 TCR 为 -0.7565%。对于曲线 b 试样,在 25 ~40 ℃范围内,平均 TCR 为 0.3129%;40 ~80 ℃范围内,平均 TCR 为 -0.4353%;80 ~120 ℃范围内,平均 TCR 为 0.3788%。由以上的分析可知,镍离子注入参数为 2.5×10^{19} 个/cm^3,35.2 keV 时,所得到的非晶硅薄膜具有较好的电学特性。

非晶硅薄膜作为半导体材料,需要掺杂才能进行器件级使用,其 TCR 值为负值。而金属镍具有正 TCR 值,为 0.6%,在金属中属于具有较高 TCR 值的材料。据以上研究可知,用具有较高 TCR 值的金属对非晶硅薄膜进行离子注入掺杂,可选用较低的掺杂剂量,如 5×10^{14} 个/cm^2。也可考虑用不具有热敏特性,即 TCR 几乎为零的金属元素对非晶硅薄膜进行掺杂,掺杂剂量可适当增大,如 2×10^{16} 个/cm^2,以便实现掺杂,获得具有更好电学特性的非晶硅薄膜。

3 结论

用 PECVD 系统制备了厚度为 200 nm 的非晶硅薄膜,X 射线衍射仪测试表明薄膜属于完全非晶态。采用注入掺杂浓度为 2.5×10^{19} 个/cm^3、离子注入能量为 35.2 keV 的参数对该薄膜进行镍离子注入掺杂,掺杂后,薄膜具有较好的半导体导电特性,方块电阻较低,室温下为 992 kΩ/□,TCR 值在 -0.7% 左右。

[参 考 文 献]

[1] 刘卫国,金娜. 集成非制冷热成像探测阵列[M]. 北京:国防工业出版社,2004.

[2] 陈志明. 非晶半导体材料与器件[M]. 北京:科学出版社,1991.

[3] 韩琳,刘兴明,刘理天. 用于红外探测的非晶硅薄膜晶体管[J]. 半导体光电,2006,27(4):393—401.

[4] NGUYEN H V. Formation of Source and Drain of a-Si:H TFT by Ion Implantation through Metal Technique[J]. Physica B, 2007 (392):38—42.

[5] 程兴奎. 掺稀土元素钇的 n-型 α-Si 薄膜[J]. 山东大学学报(自然科学版),1988,23(3):34—39.

[6] 马铁英,刘焕林,陈刚,等. 电子束蒸发 a-Si:Co 薄膜的离子注入改性研究[J]. 功能材料,2004,35(5):576—579.

[7] 何宇亮,陈光华,张仿清. 非晶态半导体物理[M]. 北京:高等教育出版社,1989.

[8] 薛增泉,吴全德,李洁. 薄膜物理[M]. 北京:电子工业出版社,1991.

(上接第 91 页)

涂层抗冲击性能达 50 kg·cm。采用该磷化液,相邻二次补充浓缩液之间的可磷化面积达 0.8 ~0.9 m^2/L。

[参 考 文 献]

[1] 欧阳君君,周莉. 免水洗常温热镀锌表面磷化技术研究[J]. 表面技术,2012,41(1):89—91.

[2] 黎成勇,朱紫棠,刘婷琛,等. 磷化后免水洗的钡盐改性常温锌系磷化技术研究[J]. 表面技术,2012,41(5):96—98,123.

[3] 黎成勇,余取民,刘琳琪. 清洁型铁系磷化膜的常温制备与表征[J]. 表面技术,2010,39(2):67—69.

[4] 郝建军,王崇蕊,刘新院,等. 锌锰系电解磷化膜工艺的研究[J]. 电镀与精饰,2012,34(2):17—20.

[5] 胡国辉,郝庆义,李晓卫. 金属磷化工艺技术[M]. 北京:国防工业出版社,2009:92.

[6] 余取民,刘琳琪,杨建. 钡盐改性清洁型常温锌锰系磷化液[J]. 腐蚀与防护,2010,31(9):712—714.

[7] 余取民,廖兴盛,黎成勇,等. 免水洗钡盐改性常温复合磷化研究[J]. 材料保护,2010,43(11):47—49.