

## 提高钢质件黑色磷化耐蚀性能

尹波, 黄凡

(驻 296 厂军事代表室, 重庆 400050)

[摘要] 通过对前处理、装载方式、磷化液的改进,使钢质黑色磷化件的耐蚀性能有了大大提高,也提高了黑色磷化工艺在产品上的运用,从而达到了使用要求。

[关键词] 钢质件; 黑色磷化; 耐蚀性能

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] B

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0091-02

## Improvement on Corrosion Resistance of Steel Black Phosphide

YIN Bo, HUANG Fan

(Military Representative Station of NO. 296 Factory, Chongqing 400060, China)

[Abstract] The corrosion resistance of steel black phosphide was improved through modification of pretreatment, load method, phosphating solution. The corrosion resistance of black phosphide was enhanced too much, and use requirement was achieved.

[Key words] Steel piece; Black phosphide; Corrosion resistance

### 0 引言

黑色磷化工艺在我厂经 10 多年的生产实践,已由钙盐黑色磷化改进为锰铁系耐磨黑色磷化。锰铁系耐磨黑色磷化中的锰有提高磷化膜硬度、结合力、耐蚀性的作用,经工艺调整可以得到晶粒细致、黑色不发光的磷化膜,该磷化膜的厚度一般在  $4 \sim 5 \mu\text{m}$  左右,适用于枪械钢质零件的外观表面处理。尤其对各种合金钢零件的磷化一次合格率、抗腐蚀、耐磨性能都有较大提高,基本能满足使用要求。但是针对 30CrMnMoTiA 材料以及粉末冶金件采用该系列黑色磷化溶液,其耐蚀性能还存在差距。

因为黑色磷酸盐保护膜是化学反应产生的化学转化膜,其抗蚀性能受其转化膜成分的影响,有一定的局限性。磷化膜在形成过程中也伴随着金属基体的溶解,所以其抗蚀性能与其前处理方式也有一定影响。

### 1 存在的问题

磷化膜耐蚀性按 GB11376-89 进行中性盐雾试验,90min 不产生锈蚀。而 30CrMnMoTiA 及粉末冶金件采用该系列磷化液处理,其耐中性盐雾试验不合格率达 90%,磷化膜外观、色泽不一致,结晶粗大,挂灰多。

### 2 影响因素

#### 2.1 溶液成分配比不佳

溶液的组成与配比对磷化质量有很大的影响,采用自配调

整的钙盐磷化液进行生产时,工件表面形成的磷化膜结晶粗大、挂灰多,产品外观质量差,该方案配制的黑色磷化液生产时产生的沉淀相对较多,基本上每日都需要打捞沉渣。经多种磷化配方对比试验,最后我们采用了 PF-MIAM 和 PF-MIAR 磷化液。该磷化液调整简单、磷化膜结晶细密,使工件耐蚀性能得到较大提高,而且工件挂灰少、溶液沉淀少。其磷化效果基本能满足我厂钢质件黑色磷化要求。

#### 2.2 酸比不正确

酸比是指游离酸度 ( $Tb$ ) 与总酸度 ( $Ta$ ) 的关系。游离酸度过高,与钢铁件的作用快,会大量析氢,使界面层磷酸盐不易饱和,导致晶核形成困难,膜层结晶粗大、疏松多孔,抗蚀性能降低,而且使磷化时间延长;游离酸度过低,磷化膜薄、甚至没有磷化膜生成。总酸度过高会使膜层过薄,总酸度过低会使膜层疏松粗糙。所以,总酸度一般控制在 85 ~ 140 点。

#### 2.3 磷化前处理方式的影响

根据工件的大小、形状、材料不同,而采用不同的前处理方式,可使磷化膜耐中性盐雾性能有较大提高,见表 1。

这说明特殊材料,如 30CrMnMoTiA 材料的工件,采用喷砂前处理、磷化,可提高耐中性盐雾的性能;若采用酸洗、表调、磷化,耐中性盐雾性能基本能达到要求。一般碳钢材料采用酸洗、磷化,即可达到耐中性盐雾性能要求。

#### 2.4 磷化装载方式的影响

小件采用篮装,工件容易接触,在磷化过程中不能让其充分磷化,接触部位难以形成完整的磷化膜,故耐中性盐雾性能差;若采用挂装或让工件间不接触,使其能充分反应,便对提高耐中性盐雾性能有事半功倍的作用。

#### 2.5 溶液温度的影响

磷化液温度升高,可提高磷化膜的结合力、硬度、耐蚀性。但是温度也不宜过高,否则会使  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,并使沉淀物增多,溶液挥发快,导致溶液不稳定。

[收稿日期] 2007-10-23

[作者简介] 尹波(1974-),男,湖北枝江人,工程师,学士,研究方向:表面处理。

表 1 盐雾试验对照表  
Table 1 Salt fog experiment contrast

序号	工艺参数	前处理方式	工件材料	磷化时间/min	中性盐雾试验(90min)
1	Ta74 点、Tb12.5 点	酸洗→磷化	一般碳钢材料	15	轻微锈蚀
		酸洗→表调→磷化	30CrMnMoTiA、一般碳钢材料	15	轻微锈蚀
	Ta85 点、Tb13.8 点	酸洗→磷化	一般碳钢材料	15	锈蚀
		酸洗→表调→磷化	一般碳钢材料 30CrMnMoTiA	12、15 15	均无锈蚀 轻微锈蚀
2	Ta75 点、Tb11.8 点	酸洗→磷化	30CrMnMoTiA	15	锈蚀
		喷砂→磷化	30CrMnMoTiA	15	无锈蚀
	Ta85 点、Tb12.5 点	酸洗→磷化	30CrMnMoTiA	15	轻微锈蚀
		喷砂→磷化	30CrMnMoTiA	15	无锈蚀

3 抗蚀性能差的原因及排除方法(见表 2)

表 2 抗蚀性能差的原因及排除方法  
Table 2 Reasons and methods of improving corrosion resistance

缺陷性质	产生原因	排除方法
抗蚀性能差	溶液成分分配比不佳	改进磷化液配方,采用 PL-VM 磷化液。
	酸比不正确	游离酸太高,可加碳酸锰等调节;总酸太低,可加主剂调节,总酸控制在 85 点以上。
	溶液主要成分低	补加主剂。
	溶液的温度不正确	溶液沉清后,槽温控制在 95℃ 左右。
	磷化时间太短	磷化时间控制在 10 ~ 15min。
	溶液中 Fe <sup>2+</sup> 含量高	加双氧水等氧化剂调整 Fe <sup>2+</sup> 含量,或更换槽液。
	溶液里有氯化物	更换槽液,或加强工件前处理酸洗后的清洗
	前处理不干净	采用喷砂或工件保持磷化前有较好的表面状态。
	装载量过多	采用挂装或减少装载量,使工件保持一定间隙,让其能充分反应。

~ 15min,基本能达到耐中性盐雾要求。

4 结 语

- 1) 根据工件不同,分别进行酸洗或喷砂后,再磷化 10 ~ 15min,基本能达到耐中性盐雾试验 90min 的要求。
- 2) 根据工件形状、大小,采用不同的装挂方式进行磷化 10

- 3) 自配磷化液成分控制不好,溶液调整难度大,沉淀多,工件挂灰重,在磷化过程中工件易造成过腐蚀。采用 PL-VM 磷化液,溶液参数调整简单,残渣少,工件挂灰少,膜层结晶细密,其耐中性盐雾时间能有所提高,工件经中性盐雾试验后腐蚀程度小。

(上接第 86 页)

由表 5 数据可见,发黑时间为 0.6 ~ 0.8min 较好,时间短了,膜尚没有完全形成或形成的膜很薄,结合力较差;时间过长,膜的主要性能呈下降趋势。可能的原因是:在发黑过程中同时存在着成膜和膜的腐蚀两个反应,在发黑初期,主要以成膜为主,腐蚀反应是次要矛盾,随着反应时间的推移,腐蚀反应不可忽略,导致发黑膜的质量下降。

3 结 语

- 1) 自制出了常温 KY 型黄铜发黑液及与其相配的 YW2009 添加剂,并对其进行性能测试。
- 2) 得出了硫酸铜和自制 YW2009 添加剂最佳含量应分别为 35g/L、1g/L;最佳发黑时间应为 0.6 ~ 0.8min。
- 3) 本工艺配方具有一般黄铜制品发黑液所不具有的膜层结合力好、坚固耐磨、色度纯正且有光泽性等特点。
- 4) 义乌某五金电镀厂的生产实践表明,该工艺能够满足批量生产的要求,工艺及发黑质量稳定,生产成本低等,具有推广和应用前景。

[参 考 文 献]

[1] 林自华. 常温发黑磷化膜结构与耐蚀性探讨[J]. 材料保护, 2001, 34 (5):36-37

[2] 王莉. HH902 常温发黑剂的应用[J]. 材料保护, 2001, 34 (5): 53-54

[3] 邓复兴. 常温发黑工艺[J]. 电镀与环保, 1995, 15 (3):37-38

[4] 吴双成. 钢铁常温发黑[J]. 电镀与精饰, 1996, 18 (3):34-36

[5] 黄必来. 钢铁无毒常温发黑剂[J]. 材料保护, 1994, 27 (12):34-35

[6] 周书天,杨润昌,傅志强. Cu<sub>2</sub>S 钢铁常温无毒化学发黑液[J]. 电镀与涂饰, 1997, 17 (1):18-21

[7] 周书天,杨润昌,张才武,等. Mo-Cu-S 钢铁常温无毒化学发黑液[J]. 电镀与环保, 1996, 16 (5):15-17

[8] 周书天,杨润昌,陈粤. Mn-Cu-S 系钢铁常温发黑液[J]. 电镀与精饰, 1997, 19 (1):24-25

[9] 崔广华. 钢铁常温发黑新工艺[J]. 电镀与环保, 1998, 18 (2): 21-22

[10] 张忠诚,高峰,李景国. 钢铁常温发黑的研究现状及进展[J]. 表面技术, 1998, 2 (1):1-3

[11] 钟世安,蒋新宇,曹道锦,等. 铜制品常温发黑研究[J]. 电镀与环保, 2002, 22 (4):28-29