

常温锌系磷化液消耗规律及成膜机理的研究

王国华

(天津华北地质勘查局核工业二四七大队,天津 宝坻 301829)

[摘要] 为得出常温锌系磷化液消耗规律及成膜机理,通过用 HG-6061 II 型磷化液对碳钢试片进行反复磷化处理,定期测定工作液各组分的含量,找出消耗规律,制备出校正液和工作液的调整方法。并对磷化膜进行了 SEM 形貌和 XPS 能谱分析,推断出成膜反应机理和膜的形态及组成。

[关键词] 锌系磷化处理;成膜机理;微观结构;磷化液;磷化膜

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)05-0036-05

Study on the Consuming Law of Normal Temperature Phosphating Solution of Zinc Series and the Mechanism of Film Forming

WANG Guo-hua

(No. 247 Party of Tianjin Bureau of North China Geological Exploration, Baodi 301800, China)

[Abstract] The carbon steel slices was treated repeatedly with HG-6061 II phosphating solution. The contents of every component in the phosphating solution were determined regularly and the consuming law of every component was found out. According to it, the solution that can furbish the ability of the phosphating solution was prepared. Then the surface morphology of the phosphating film was analyzed by SEM and XPS. So the mechanism of film formation and the morphology of the film were inferred from it.

[Key words] Phosphating of zinc series; Mechanism of film forming; Microstructure; Phosphating solution; Phosphating film

0 引言

作为漆前表面预处理技术,低温(40℃左右)锌系磷化工艺在涂装行业仍占主导地位。随着节能环保意识的不断提高,近几年关于常温锌系磷化工艺的研究已有不少报道^[1-3],但对磷化液组分的消耗规律及成膜机理的研究报道很少。本文通过用 HG-6061 II 型磷化液对钢铁试片的反复磷化处理,间断测定磷化液组分的浓度,找出其消耗规律,并对不同酸比下形成的磷化膜进行 SEM 形貌和 XPS 能谱分析,测定了磷化膜的微观形态和化学组成。结合磷化液消耗规律、不同酸比下磷化膜的化学组成和沉渣的定量分析结果推断出成膜机理及酸比对磷化膜性能影响的规律。该研究结果对常温锌系磷化技术的开发提供了有价值的参考依据。

1 试验部分

1.1 试验材料

50mm×30mm×2mm A3 型冷轧板、HG-6061 II 型磷化液、HG-801 除油剂、BT-3200 型表调剂。

1.2 工艺流程

试片→除油→水洗→表调→磷化→水洗→晾干。

1.3 工艺条件

除油:室温浸泡 10min;表调:室温浸泡 1min;磷化:室温浸泡 10min;游离酸度:3.0~1.0 点;总酸度:30~20 点。

1.4 疲劳试验及取样方法

磷化工作液处理试片前加 NaNO₂ (1g/L) 作促进剂,用 NaOH 调酸比达 10 左右,取出溶液 20mL 留作组分分析,而后每磷化 20 片试片取样 1 次,直至极限溶液(大约可镀 60 片,NaNO₂ 及时补加)

1.5 磷化液离子浓度测定方法

1.5.1 磷酸根(磷钼酸喹啉质量法)^[4]

1) 原理

正磷酸盐在酸性条件下与喹钼柠酮试剂作用生成黄色的磷钼酸喹啉沉淀[(C₉H₇N)₃·H₃PO₄·12MoO₃],沉淀经过滤、洗涤后在 180℃ 下干燥,冷却再称重。

2) 试剂

喹钼柠酮:

(1) 溶解 35.0g 钼酸钠(Na₂MoO₄)于 75mL 水中。

(2) 溶解 30.0g 柠檬酸于 42mL 浓硝酸和 75mL 水的混合液中,冷却。

(3) 在不断搅拌下缓慢将溶液(1)加入溶液(2)中。

(4) 溶解 2.5mL 喹啉于 17.5mL 浓硝酸和 50mL 水的混合

[收稿日期] 2008-07-12

[作者简介] 王国华(1977-),男,河北承德人,工程师,大专,主要从事金属表面预处理液、金属加工液等方面的生产和研究。

液中。

(5) 在不断搅拌下,将溶液(4)缓慢加入溶液(3)中,转移至聚乙烯瓶中,在黑暗处放置24h后,过滤。滤液中加入140mL丙酮用水稀释至500mL,混匀贮存于聚乙烯瓶中。

3) 分析步骤

吸量管吸取工作液2.00mL于300mL烧杯中,加 $V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$ 的硝酸溶液10mL,用水稀释至100mL,用表面皿盖上烧杯,加热近沸,加入喹钼柠酮试剂40mL,温火加热煮沸1min(有黄色沉淀产生)。冷却至室温(过程中转动烧杯3~4次)。用干燥已恒重的4号坩锅式滤器过滤,先将上层清液滤完,再用倾泻法洗涤沉淀1~2次(每次用水约25mL),将沉淀转移至4号坩锅式滤器用水洗涤(共用水约125~150mL),将坩锅与沉淀一起在180℃下烘干40min,移入干燥器中冷却,称重。进行试剂空白试验。

4) 计算公式 $m(\text{PO}_4^{3-}) = m \times M / (M_1 \times V)$

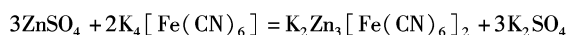
式中, m 为磷酸喹钼沉淀质量,g/L; M 为磷酸根式量; M_1 为磷酸喹钼式量(212.7365); V 为待测液体积,L。

1.5.2 锌离子(亚铁氰化钾滴定法)^[5]

1) 原理

在硫酸溶液中,以二苯胺为指示剂,用亚铁氰化钾标准溶液滴定,然后根据亚铁氰化钾用量计算锌的量。

反应方程式:



2) 试剂

(1) 锌标准溶液(1mg/mL) 准确称取氧化锌0.6339g,用 $V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$ 的硝酸溶液将其溶解,转移至500mL容量瓶中,定容至500mL。

(2) 亚铁氰化钾 称亚铁氰化钾4.3g及铁氰化钾12.0g溶解于水,配成500mL溶液,放置1周后标定。

(3) 二苯胺指示剂 称取1.0g二苯胺溶于100mL的浓硫酸中。

3) 分析步骤

(1) 亚铁氰化钾标定 移液管移取锌标准溶液25mL于300mL锥形瓶中,加 $V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$ 的硫酸溶液10mL,5.0g硫酸铵固体,200mL蒸馏水,加热至70~80℃,加1%二苯胺硫酸溶液3滴作指示剂,用已配制的亚铁氰化钾滴定至溶液颜色由蓝变紫,到紫色消失而显黄绿色即为终点。

(2) 锌离子测定 吸量管吸取工作液5.00mL于250mL的锥形瓶中,加水100mL,1:1硫酸10mL,饱和硫酸铵10.00mL,加热至50~60℃,加10滴1%二苯胺硫酸溶液作指示剂,用已标定的亚铁氰化钾溶液滴定至紫色恰好消失呈黄绿色即为终点。

4) 计算公式

(1) 亚铁氰化钾标定: $Q = 25\text{mL} \times (C_0/V_1)$

式中, C_0 为锌标准溶液浓度,mg/mL; V_1 为消耗亚铁氰化钾溶液的体积,mL。

(2) 锌离子测定: $c(\text{Zn}^{2+}) = Q \times (V_2/V_3)$

式中, V_2 为消耗亚铁氰化钾溶液的体积,mL; V_3 为移取工作液体积,mL。

1.5.3 氟离子(氟离子选择电极法)^[4]

1) 原理

氟离子选择电极的氟化镧单晶膜对氟离子产生选择性的对数影响,氟电极和饱和甘汞电极在被测溶液中电位差可随溶液中氟离子的活度的变化而变化,电位变化符合奈斯特(Nernst)方程式 $E = E_0 - [2.303RT/(nF)] \times \lg \alpha_{\text{F}^-}$ 在一定条件下电极电位与待测离子 F^- 呈线性关系。通过测定一系列标准溶液的电极电位,作出标准曲线图,测定待测溶液的电极电位,从标准曲线上可求出 F^- 的浓度。

2) 仪器与试剂

CSB-F氟离子选择电极、PHS-3B精密pH计、饱和甘汞电极。

(1) 1mol/L柠檬酸钠溶液 称取294.10g柠檬酸钠溶于1L水中,用 $V(\text{HCl}):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$ 的盐酸调pH=6。

(2) 0.5mol/L氟标准溶液 称取20.944g经120℃干燥过的分析纯NaF溶于水,稀释至1.0L,摇匀置于塑料瓶中。

(3) 0.5mol/L溶剂空白溶液 称取24.0gNaOH溶于水中,加入80mL浓盐酸,用10%NaOH中和至pH=6,稀释至1L。

10%NaOH溶液、酚酞指示剂、0.2%溴甲酚绿乙醇指示剂。

3) 分析步骤

(1) 标准曲线的绘制 取1.00mL配制好的0.5mol/L氟标准溶液定容于100mL容量瓶中,分别吸取此稀释液1.00、2.00、5.00、10.00mL于4个50mL容量瓶中,加入溶剂空白溶液10.00mL,1.0mol/L柠檬酸钠溶液20mL,分别定容至刻度,得到 10^{-4} 、 2×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 10^{-3} mol/L的氟标准溶液,测定其电位值,以电位值为横坐标, pF 为纵坐标,绘制标准曲线。

(2) 待测液的测定 吸取工作液0.5mL于50mL的容量瓶中,加2滴0.2%溴甲酚绿指示剂和5滴1mol/L柠檬酸钠溶液,用10%NaOH中和至待测液由黄变蓝,再用1mol/L HNO_3 溶液调至恰出黄色,加1.0mol/L柠檬酸钠溶液20mL,稀释至刻度,摇匀,30min后取部分溶液于小烧杯(塑料)中,插入氟电极和饱和甘汞电极,在搅拌下测量电位值,在标准曲线上查得氟离子浓度。

1.5.4 硝酸根(返滴法)

1) 试剂

(1) 硫酸亚铁铵 称取硫酸亚铁铵19.6g溶于适量水,加10mL浓硫酸,再用水稀释至500mL,使用前标定。

(2) 0.01mol/L标准重铬酸钾溶液 称取重铬酸钾2.9g溶于水,转移至1L容量瓶中定容。

(3) 苯基代邻氨基苯甲酸指示剂(P.A酸指示剂) 称取0.24g苯基代邻氨基苯甲酸溶解于5mL5%碳酸钠溶液中,用水稀释至250mL。

2) 分析步骤

吸量管吸取工作液1.00mL,加水10mL,硫酸亚铁铵标准溶液10.00mL,浓硫酸20mL,氯化钠0.5g。加热煮沸3min,冷却后加水50mL,P.A酸指示剂3滴。用标准重铬酸钾溶液滴定至溶液变为紫红色即为终点。

硫酸亚铁铵标定:移液管移取标准重铬酸钾溶液25mL于500mL锥形瓶中,加水175mL,浓硫酸10mL,冷却,加P.A酸指示剂10滴,溶液呈紫红色,以配制好的硫酸亚铁铵溶液滴定至溶液由紫红色转为绿色即为终点。

1.5.5 镍离子(原子吸收标准加入法)

1) 原理

由镍空心阴极灯发射出一定强度和一定波长的光,当它通过含有待测元素基态原子蒸气的火焰时,其中部分特征谱线被吸收,而未被吸收的光经单色器照射到光电检测器上被检测。根据该特征谱线光强被吸收的程度,即可测定试样中待测元素的含量。

2) 试验条件

仪器为 AA7003 型原子吸收光谱仪,波长为 232.00nm,灯电流为 10mA,高压为 250V,狭缝为 0.2nm,燃气流量为 1.2L/min。

3) 分析步骤

准确吸取 0.1.00、2.00、3.00mL 镍标准溶液(1.008 3mg/L),置于 4 只 25mL 比色管中,在加入 2.00mL 待测液,用二次蒸馏水稀释至刻度,摇匀。用原子吸收光谱仪测定吸光度。

1.5.6 铁离子(邻啡罗啉比色法)^[6]

1) 试剂

(1) 10% 盐酸羟胺溶液 称 10g 固体化学纯盐酸羟胺溶于水中,定容至 100mL。

(2) 0.15% 邻啡罗啉显色剂 称固体 0.15g 邻啡罗啉溶于 100mL 水中,若不溶可少许加热。

(3) 1mol/L 醋酸钠溶液 称 13.6g NaAc·3H₂O 固体溶于水中,定容至 100mL。

(4) 1g/L 铁标准溶液

2) 分析步骤

(1) 标准曲线的制作 在 4 只 25mL 比色管中,分别加入 1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL 标准铁溶液(10mg/mL),1.00mL 10% 盐酸羟胺溶液,5.00mL 1mol/L 的醋酸钠溶液和 2.00mL 0.15% 邻啡罗啉显色剂,以水稀释至刻度,摇匀。在 510nm 波长下用 1cm 比色皿,以试剂溶液为空白,测定其吸光度,并绘制标准曲线。

(2) 铁含量的测定 吸取 1.00mL 工作液按上述步骤显色后,在其相同条件下测量吸光度,由标准曲线查出工作液中相当于铁的含量,计算工作液中铁的含量。

1.5.7 游离酸度、总酸度测定

按 GB6807-86 附录 A 的方法进行。

1.6 沉渣分析

将极限磷化液中的沉渣经洗涤、干燥、称重后,取少量(1g)用浓盐酸溶解,配成 1L 溶液,按 1.5 的方法分别测定此溶液中各成分的含量。

1.7 SEM 形貌和 XPS 能谱分析

1) 仪器 KYKY-2800B SEM。

2) 试验方法 将磷化后的试片切成 5mm×5mm 的规格,进行 SEM 扫描,观察其磷化膜微观形貌;在 AV=25keV、LT=100s 条件下进行 XPS 扫描。

2 试验结果与讨论

2.1 磷化液消耗规律分析

测出初始工作液、磷化 20 片、40 片、60 片试片后的工作液

中 PO₄³⁻、Zn²⁺、F⁻、Ni²⁺、NO₃⁻、Fe²⁺ 等各成分的含量和酸比如表 1。

表 1 工作液各成分含量

Table 1 The contents of every component in solution

工作液	各成分的质量浓度/(g·L ⁻¹)							酸比
	PO ₄ ³⁻	Zn ²⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻	Fe ²⁺ × 10 ³	Ni ²⁺ × 10 ³		
A (初始磷化液)	21.322 8	3.67	1.46	6.83	1.70	34.799	9.95	
B (磷化 20 片后)	19.410 7	2.90	1.19	7.24	7.75	29.115	12.76	
C (磷化 40 片后)	17.784 0	2.22	1.01	7.46	10.21	24.775	21.16	
D (磷化 60 片后)	16.054 4	1.59	0.89	7.80	10.75	20.087	31.82	

表 1 数据表明,磷化液随着处理试片数量的增多,PO₄³⁻、Zn²⁺、F⁻、Ni²⁺ 的含量均有不同程度的下降,但 NO₃⁻、Fe²⁺ 的含量却呈上升趋势。我们作如下解释:PO₄³⁻、Zn²⁺、Ni²⁺ 均为成膜元素,随着磷化过程的进行含量必有下降。F⁻ 在磷化液中起到缓冲剂(稳定 H⁺ 浓度)和与 Fe³⁺ 络合(稳定 Fe³⁺)降低沉渣的作用,随铁的溶解即 Fe³⁺ 浓度的不断增加,游离 F⁻ 浓度逐渐下降,因而也呈下降趋势。NO₃⁻ 在磷化液中为氧化促进剂,可加快磷化速度和提高膜的致密性,还可降低磷化处理温度,在适当条件下,与亚铁形成络合物,使 Fe²⁺ 稳定。由于 NaNO₂ 加入磷化液中作促进剂,且随着磷化时间的进行需要不断地补加,NaNO₂ 与 H₂、Fe 等发生氧化还原反应,其还原产物 NO 可以被氧化为 NO₂,进而生成 NO₃⁻,而使 NO₃⁻ 含量上升。由于铁片不断的溶解,被 H⁺ 腐蚀溶解的铁离子除有部分进入磷化膜,部分以 FePO₄ 形式进入沉渣外,剩余部分残留在溶液中累积增加,所以溶液中铁离子含量也呈微弱上升趋势。工作液磷化 20 片、40 片、60 片试片后各成分的消耗量及消耗质量比分别见表 2、表 3。

表 2 磷化液成分消耗量

Table 2 The consuming of every component in phosphating solution

工作液	离子/(g·L ⁻¹)					
	PO ₄ ³⁻	Zn ²⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻	Fe ²⁺ × 10 ³	Ni ²⁺ × 10 ³
A-B	1.912 1	0.77	0.27	-0.41	-6.05	5.584
A-C	3.538 8	1.45	0.45	-0.63	-8.51	10.024
A-D	5.268 4	2.08	0.57	-0.97	-9.05	14.712

表 3 磷化液各成分消耗质量比

Table 3 Weight of every component in phosphating solution

工作液	离子					
	PO ₄ ³⁻	Zn ²⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻	Fe ²⁺	Ni ²⁺
A-B	342	138	48	-73	-1.083	1
A-C	353	145	45	-63	-0.849	1
A-D	358	141	39	-62	-0.615	1

表 3 数据表明,磷化过程中 PO₄³⁻、Zn²⁺、F⁻、Ni²⁺ 4 种离子消耗比例变化不大,即此 4 种离子的消耗是按一定比例关系进行的,大致为 350:140:45:1,所以在极限溶液时按以上比例补加 4 种离子,同时将酸比调至与起始液相同,磷化液即可得到恢复。工作液磷化 20 片、40 片、60 片试片后各成分的消耗摩尔比如表 4 所示。

表 4 磷化液各成分消耗摩尔比

Table 4 Concentration of every component in phosphating solution

工作液	离子					
	PO_4^{3-}	Zn^{2+}	F^-	NO_3^-	Fe^{2+}	Ni^{2+}
A-B	211	126	147	-74	-1.1	1
A-C	216	129	140	-58	-0.8	1
A-D	219	127	120	-60	-0.6	1

表 4 数据表明,参与成膜的 PO_4^{3-} 、 Zn^{2+} 比值分别为 1.67、1.67、1.72,与 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 中磷元素与锌元素理论比值 0.67 之差分别为 1.00、1.00、1.05,即 PO_4^{3-} 比例成分多出的这部分是与铁离子及少量 Ni^{2+} 结合所消耗掉的,包括膜上的 $\text{FeZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 与沉渣中的 FePO_4 和微量的 $\text{NiZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 。工作液磷化 20 片、40 片试片时 Zn^{2+} 、 PO_4^{3-} 的消耗量及酸比变化如表 5。

表 5 工作液 Zn^{2+} 、 PO_4^{3-} 消耗量比较

Table 5 The contents of Zn^{2+} , PO_4^{3-} in phosphating solution

工作液	离子/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)			酸比
	Zn^{2+}	PO_4^{3-}	$\text{Zn}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$	
A-B	0.77	1.912 1	0.40	9.59 ~ 12.76
B-C	0.68	1.626 7	0.42	12.76 ~ 21.16

表 5 表明在 1.3 工艺条件内,磷化液中 Zn^{2+} 、 PO_4^{3-} 消耗之比随酸比增大而呈上升趋势,即磷化膜上 Zn^{2+} 的相对含量在随酸比增大而增加。通过对试片的观察,发现工作液(A-B)磷化的试片膜质密均匀,而工作液(B-C)磷化的试片则不如前者。且 CuSO_4 点滴试验前者达 220s,而后者却不足 100s。

2.2 沉渣分析

由 1.6 分析方法对沉渣进行了分析,结果见表 6。

表 6 沉渣成分含量

Table 6 The contents of waste silt

离子	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	PO_4^{3-}
含量/g	0.171	0.203	0.005	0.53
含量/mol	0.003 1	0.003 1	8.52×10^{-5}	0.005 6

由表 6 可见,沉渣中的 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 与 PO_4^{3-} 的摩尔比符合 FePO_4 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 中铁、锌、磷元素摩尔之比,说明沉渣以 FePO_4 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 为主,同时含有微量的 $\text{NiZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 。

2.3 SEM 形貌及 XPS 能谱分析

按 1.5.7 的方法测定磷化液游离酸度 (FA) 和总酸度 (TA),用 NaOH 调节酸比 (TA/FA) 分别为 5、10、15 左右,在不同酸比的磷化液中按 1.2 的程序和 1.3 的工艺条件对试片进行磷化处理,磷化后的试片按 1.7 的试验方法进行 SEM 和 XPS 分析,结果如图 1、图 2、图 3、图 4、图 5、图 6 所示。

图 1、图 2 分别是酸比为 5.24 (TA = 22.96, FA = 4.38) 时所形成磷化膜的 SEM 形貌图和 XPS 能谱图。由图可见,此条件下磷化膜为非晶态钝化膜。XPS 谱表明膜上主要元素为铁 (大峰是试片表面铁单质 1s 电子能谱峰,小峰为膜中化合态铁离子的 1s 电子能谱峰),P 元素、Zn 元素相对含量较小。这是因为酸比小,游离的 H_3PO_4 浓度较大, H_2PO_4^- 相对浓度较小,不利于溶液中磷酸二氢盐的水解,而达不到形成磷酸盐结晶的条件。磷化液中又存在 NO_2^- 、 NO_3^- 等氧化剂,故可以把试片表面氧化,产生铁氧化物的钝化膜。膜型态和 XPS 谱的结果表明:这种转

化膜是一种以氧化物为主,磷酸盐为辅的混合非晶态钝化膜。

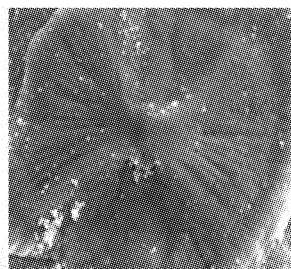


图 1 SEM 形貌图 (TA/FA = 5.24)

Figure 1 SEM surface morphology

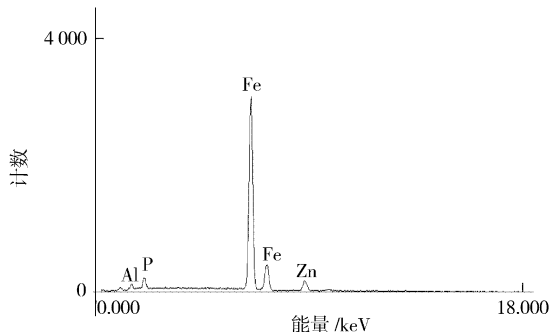


图 2 XPS 能谱图 (TA/FA = 5.24)

Figure 2 XPS spectrum

图 3、图 4 分别是酸比为 11.10 (TA = 20.54, FA = 1.85) 时所形成磷化膜的 SEM 形貌图和 XPS 能谱图。图 3 表明此条件下磷化膜为手状晶体膜,晶形均匀一致,覆盖严密。图 4 表明,磷化膜上 P 元素、Zn 元素相对含量较前者增加。这是因为试片浸入磷化液后,在其表面上形成了许多腐蚀微电池,其中,微阳极区的铁被氧化而溶解: $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$,微阴极区的氢离子被还原而析出: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 。从而使铁片表面附近液层中铁离子浓度升高,氢离子浓度降低,磷酸一代盐水解成磷酸根,当 PO_4^{3-} 和 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度在金属表面达到相应容度积时,磷酸盐就在试片表面微阴极区结晶析出,沉积而形成磷化膜。

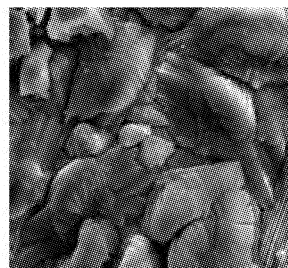


图 3 SEM 形貌图 (TA/FA = 11.10)

Figure 3 SEM surface morphology

随着金属表面被结晶覆盖,使得微阳极区有大部分被“封锁”,而有利于磷化膜的形成。同时铁片表面溶解下来的 Fe^{2+} 除部分参与成膜外,剩余部分被氧化为 Fe^{3+} 形成 FePO_4 以沉渣形式沉淀下来。说明磷化膜的组成是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{FeZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 的混合结晶。微阴极区产生的 H_2 也影响磷化膜的形成,但加入的 NaNO_2 可将其氧化为水而消除这种影响。

图 5、图 6 分别是酸比为 14.74 (TA = 20.20, FA = 1.80) 时所形成磷化膜的 SEM 形貌图和 XPS 能谱图。图 5 表明此条件

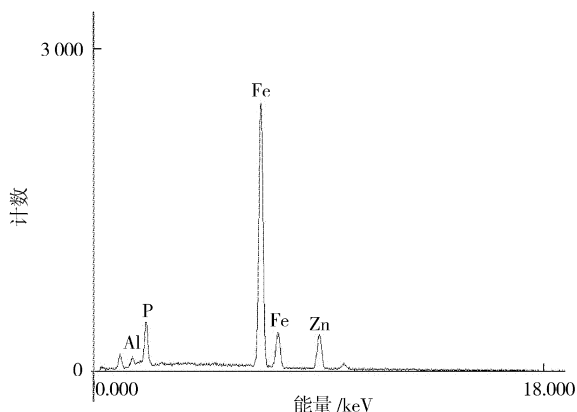


图4 XPS 能谱图(TA/FA = 11.10)

Figure 4 XPS spectrum

下磷化膜为球状晶体膜,但晶体颗粒大小不均匀,覆盖不全面,较图3膜的质量差。图6表明此条件下磷化膜上铁元素较图4相对含量下降,而P元素、Zn元素相对含量继续上升。这是因为酸比越大,FA越低, H_3PO_4 相对浓度变小, H_2PO_4^- 相对浓度变大,更加有利于 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 水解而产生 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体,但Fe被氧化溶解的倾向下降,即磷化膜上铁元素相对含量减少。所以该条件下形成的磷化膜组成主要是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 结晶。

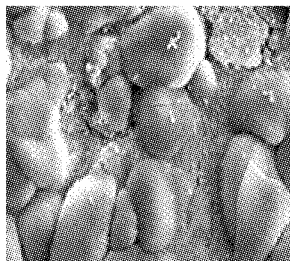


图5 SEM 形貌图(TA/FA = 14.74)

Figure 5 SEM surface morphology

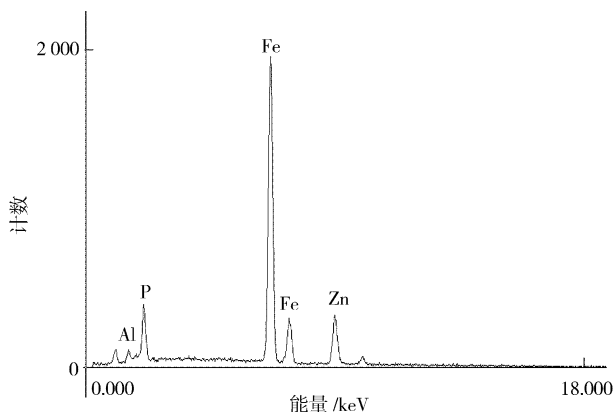


图6 XPS 能谱图(TA/FA = 14.74)

Figure 6 XPS spectrum

因此,可以得出这样的结论:在以磷酸盐结晶为主体成分的磷化膜中,Fe元素与Zn元素相对含量之比越大,磷化膜的性能越好。这可通过调节酸比来控制。并且此结论与表5所得结论

一致:随磷化液酸比增大,磷化膜主要成分将随之改变,由 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{FeZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 的混合结晶变为以 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 为主的结晶,且磷化膜的质量下降。该结论也是对常温锌系磷化液酸比越大越有利的传统观念的修正。

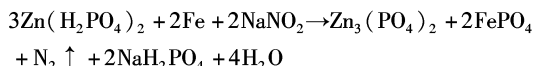
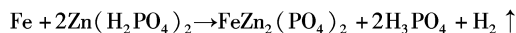
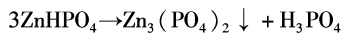
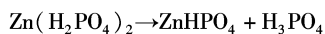
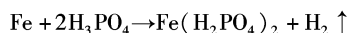
另外,试验结果还表明,镍离子含量有消耗,但化学定性分析和XPS能谱分析都表明磷化膜中无镍的成分,在沉渣中却检测到镍的存在。对镍的作用我们作如下推测:在成膜初始阶段,镍首先以 $\text{NiZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 或 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 形式吸附在试片表面,这样可以弥补由于碱性除油的粗化效应造成的活性点不均的现象,起到增加活性点(晶核)的作用,从而有利于磷化膜的形成。随着阳极反应的进行,在金属表面产生大量铁离子,且 H^+ 浓度在表面迅速下降,使得容度积更小的 $\text{FeZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 结晶析出, $\text{NiZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 中的镍逐渐被置换出来。但随磷化液对试片反复处理,少量的镍随磷酸铁而进入沉渣中。

3 结 论

本文从不同方面,以不同方法对磷化液消耗规律及其成膜机理进行了深入研究。得出以下结论:

1) 当磷化液工作能力达极限时, PO_4^{3-} 、 Zn^{2+} 、 F^- 、 Ni^{2+} 4种离子按350:140:45:1的比例补加,同时将酸比调至与起始液相同,磷化液即可得到恢复。

2) 对成膜机理作如下推测:



3) 磷化膜上主要成分为 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{FeZn}_2(\text{PO}_4)_2$,沉渣中主要成分为 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 FePO_4 。

4) 磷化液的酸比控制在10左右为最佳成膜条件。

[参 考 文 献]

- [1] 张红,李丽,冉鸿武,等.高耐蚀常温磷化液的研制[J].表面技术,2004,33(4):62-64
- [2] 隋永强,梁成浩.低温锌系磷化液的研究[J].表面技术,2004,33(5):37-39
- [3] 谢涛,吴如春,蓝丽红,等.常温低渣磷化液的研究[J].表面技术,2004,33(2):64-66
- [4] 劳家桢.土壤农化分析手册[M].北京:农业出版社,1988.473-475,499-501
- [5] 张允诚,胡如南,向荣.电镀手册 上[M].北京:国防工业出版社,2002.1 056-1 057
- [6] 华中师范大学,东北师范大学,陕西师范大学.分析化学实验[M].2.北京:高等教育出版社,1987.215-218