

中温锌-钙系黑磷化膜的制备与性能研究

陈琳

(四川理工学院材料与化学工程系, 四川 自贡 643000)

[摘要] 为了改善锌-钙系黑色磷化膜的外观和性能,探讨了配方与工艺,采用扫描电镜(SEM)观察磷化膜表面微观形貌,X射线荧光光谱法(XRF)分析磷化膜成分,测试了膜层厚度、附着强度、耐磨性和耐蚀性能。结果表明:采用硝酸铜作发黑剂,Na₂MoO₄为氧化促进剂,经过硝酸铋预浸处理能够获得深黑色、防护性能良好的磷化膜。CaO的含量增加能改变膜表面晶体形貌,当氧化钙含量为30g/L时,晶体粒径明显减小,膜层中锌、钙元素含量增加,使耐磨性能和耐蚀性能提高。

[关键词] 磷化处理; 锌-钙系; 中温; 磷化膜; 化学分析; 发黑工艺

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)05-0052-03

Preparation and Performance of Black Phosphating Coating of Zn-Ca System at Medium Temperature

CHEN Lin

(Dept. of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

[Abstract] Black phosphatizing formula and technological condition of Zn-Ca system at medium temperature were developed to obtain phosphatizing coating with good look and properties. SEM, X-ray fluorescence (XRF) were used to analyse the morphology and component of the film. The thickness, adhesive strength, friction times and corrosion resistance of the film were tested. The experimental results demonstrate the black phosphating coating with excellent protection can be obtained dipping in Bi(NO₃)₃ solution before phosphatizing, when Cu(NO₃)₂ and Na₂MoO₄ are used as the blackening component and accelerated oxidation component. With the content of CaO increasing the morphology of the crystals can be changed. When CaO is 30 g/L, the diameter of the crystal obviously descends and the content of Zn and Ca of the film increases. The wear-resistance and the corrosion resistance are improved.

[Key words] Black phosphatizing; Zn-Ca system; Medium temperature; Phosphating film; Chemical analysis; Blacking process

0 引言

钢铁件的黑色磷化是以磷酸盐、磷酸等对钢铁基体进行处理,形成1层非金属、不导电的黑色转化膜层。近几年有关这方面的报道很多,雷阿利的研究表明发黑后再磷化在钢铁表面制备黑色化学转化膜是可行的,黑色转化膜的耐蚀性和附着力主要由磷化膜决定^[1]。采用黑色磷化,使膜层既黑又牢固,外观均匀一致,膜层连续,呈致密的结晶结构。在工业大气环境及海洋性气候条件下,其耐蚀性比普通磷化膜高数倍,比氧化膜、常温发黑膜高数十倍,表现出优异的耐蚀性能^[2,3]。曹立新等^[4]采用马日夫盐作为主盐,镍盐作发黑剂,研究了铸钢件的黑色磷化工艺。目前大多数钢铁件的黑色磷化都是锰系的中高温磷化,而对锌-钙系黑色磷化的研究较少,主要原因在于普通锌系磷化膜的颜色、附着力、耐蚀性、耐磨性方面还有待进一步提高。向鸿照等的报道^[5]表明锌系磷化膜晶粒为麦粒形,加入Ca²⁺后

的Zn-Mn-Ni-Ca系磷化膜为具有较高密集度的圆柱型晶体,但晶粒尺寸变化不大。吴孟强等^[6]研究发现黑色金属常温发黑磷化时控制氧化钙含量为5~7g/L,时间6~10min即可获得平滑均匀,晶粒排列紧密,具有较好耐蚀性,附着力优良的化学转化膜。

为了改善锌-钙系黑色磷化膜的外观颜色和性能,本文采用Zn-Ca系中温黑磷化工艺,研究硝酸铋预浸处理、黑磷化液中CaO的含量、氧化促进剂Na₂MoO₄对黑磷化膜膜厚、晶粒形貌,附着力、耐磨性和耐蚀性的影响。

1 试验

1.1 试验材料

试验材料为Q235钢,试样尺寸25mm×50mm。试样表面先经砂轮打磨光滑,再用砂纸打磨。

1.2 工艺流程

脱脂→水洗→除锈→水洗→预浸→黑磷化→水洗→干燥。

1.3 黑磷化配方与工艺

中温Zn-Ca系黑磷化工艺配方和工艺条件如下:

[收稿日期] 2008-06-15

[作者简介] 陈琳(1975-),女,四川自贡人,讲师,硕士,主要从事材料腐蚀与防护研究。

1) 工艺配方

氧化锌	32g/L
氧化钙	26 ~ 32g/L
硝酸钠	10g/L
亚硝酸钠	0.1g/L
硝酸铜	0.1g/L
磷酸	60mL
硝酸	50mL
酒石酸	4.8g/L
十二烷基苯磺酸钠	1g/L
钼酸钠	0.2 ~ 1.0g/L

2) 工艺条件

磷化温度	62 ~ 68℃
磷化时间	15 ~ 20min
TA(总酸度): FA(游离酸度)	(8 ~ 10): 1
pH	2 ~ 3

1.4 性能测试(所有测试样品都未经浸油处理)

1.4.1 表面形貌观察及成分测定

采用扫描电镜(SEM, JSM-6301F, JEOL)表征黑色化学转化膜外观形貌及用 X 射线荧光光谱仪(XRF, S4 Explorer, 德国 Bruker AXS 公司)分析黑色化学转化膜的成分及含量。

1.4.2 膜层厚度测试

按 GB4956-85 标准,采用德国 Elektro Physik 磁性测厚仪测试。

1.4.3 附着强度测试

按 GB5270-2005 标准划格试验方法。检验方法:用 1 把刃口为 30°锐角的硬质钢划刀,在试样上划边长为 1mm 的方格,在划格时应当以足够的压力 1 次划格即穿过覆盖层切割到基体金属,观察 10 个方格区域内的磷化膜是否从基体金属上剥落。

1.4.4 耐磨性试验

将试样用沾酒精的脱脂棉擦净油污,用 100g 砝码包裹滤纸,然后用中等力度在试样上来回擦拭,根据滤纸上粘附黑色微粒时的擦拭次数来表征耐磨性^[7]。

1.4.5 耐蚀性测定

按 GB6807-86 标准,进行 CuSO₄ 点滴试验。检验方法为:取出试样用沾酒精的脱脂棉擦去表面的油污,待试样表面干后,取 1 滴 CuSO₄ 溶液滴在黑磷化膜上,然后观察并记录出现砖红色的时间。

2 结果与讨论

2.1 黑磷化工艺配方比较

为了得到 1 种耐磨性和耐蚀性优良,颜色均匀的环保型黑色磷化膜,在吸收传统 Zn-Ca 系磷化工艺和发黑工艺的优点的基础上,试验研制出中温 Zn-Ca 系黑磷化工艺配方,见表 1。与传统的黑化→磷化工艺相比,将磷化工艺和发黑工艺合二为一,有效地实现了简化流程、提高效益,并且由于配方中不含亚硝酸盐,确保了配方无毒。与已经广泛研究的锰系黑色磷化工艺配方相比较,本配方的特点在于主要以 Cu(NO₃)₂ 作发黑剂,避免使用镍盐,降低了成本,同时可以满足磷化液的环保要求。试验

研究表明,当 Cu(NO₃)₂ 含量为 0.1g/L 时,能够在碳钢表面能够生成黑色转化膜。

表 1 预浸处理对黑磷化膜性能的影响

Table 1 Effects of Bi(NO₃)₃

on the properties of the black phosphating film

Bi(NO ₃) ₃ 含量 /(g · L ⁻¹)	膜层外观	CuSO ₄ 点滴 时间/s	附着强度
0	灰褐色、不均匀、颗粒较粗	252	4 个方格剥落
0.2	深黑色、不均匀、细致	455	无剥落
0.4	深黑色、均匀、细致	588	无剥落
0.6	深黑色、均匀、颗粒粗大	270	2 个方格剥落

2.2 预浸处理对黑磷化膜性能的影响

为了加深黑磷化膜的颜色,增加膜层的耐蚀性能,试验将经前处理后的工件浸泡在 Bi(NO₃)₃ 溶液中 30s,去离子水洗后立即进行黑磷化处理。Bi(NO₃)₃ 预浸处理对黑磷化膜性能的影响见表 1。一方面,铋盐能够有效地改善磷化膜的颜色,试验材料经预浸处理后都能生成深黑色的膜层,接近马日夫盐处理后的磷化膜颜色。另一方面,对比未经 Bi(NO₃)₃ 预浸和 0.4g/L 的 Bi(NO₃)₃ 浸泡处理后黑磷化膜的耐蚀性能和附着强度,后者的 CuSO₄ 点滴时间增长很快,是前者的 2 倍多;附着强度数据显示 Bi(NO₃)₃ 浸泡处理能够极大增强黑磷化膜与基体间结合力,满足使用要求。分析其原因是 Bi(NO₃)₃ 溶液具有活化基材的作用,能够有效地降低材料表面能,所以预浸处理工艺起到增加膜与基体间结合力的作用,使膜层均匀细致,缺陷明显减少,从而提高黑磷化膜的耐蚀性能和附着强度。但 Bi(NO₃)₃ 加入量过多时造成晶粒生长过快,使黑磷化膜层颗粒变得粗大,反而降低膜层的耐蚀性和附着力。表 1 的试验结果表明选取 Bi(NO₃)₃ 含量为 0.4g/L 时,黑磷化膜的综合性能优良。

2.3 磷化液中 CaO 含量的影响

图 1 是不同 CaO 含量时所得样品的扫描电镜照片,所得黑磷化膜平滑均匀,晶粒排列紧密。图 1a 表明:当 CaO 加入量为 20g/L 时,从照片观察到 Zn-Ca 系磷化膜的晶粒接近方形,粒径约 180 ~ 200μm,其中夹杂着较多的细条状物。增加 Ca 含量至 30g/L 后,图 1b 显示 Zn-Ca 系磷化膜的晶粒为柱状,粒径约为 100 ~ 120μm,晶粒间基本无夹杂,从形貌上说明其组成比较纯净单一。向鸿照等^[5]的研究发现加入 Ca 后锌锰镍系磷化膜出现麦粒晶型和圆柱晶型交错的情况,但晶粒尺寸变化不大,粒径大约为 510μm。本研究与之相比较,改变 Ca 含量能使晶粒平均直径明显减小。所以磷化液中 CaO 不仅能够改变磷化膜表面的微观形貌,而且通过调节 CaO 含量还能够实现晶粒的细化。

王国华^[8]也报道了 Ca²⁺ 对成膜促进作用,能够细化晶粒,磷化膜具有良好的耐磨性及与基体优良的附着力。控制黑磷化时间为 4 ~ 20min,测量 CaO 含量对膜层耐磨性能的影响见图 2。随着黑磷化时间延长,钢铁基体表面的黑磷化膜增厚。当黑磷化处理时间相同时,CaO 含量为 30g/L 时所得膜层的耐磨性能比低钙含量时(20g/L)更好。这一结果与黑磷化膜的结构是相符的,细小的晶粒能起到强化作用,使膜的硬度和附着力得到显著提高;同时晶粒间夹杂物降低了黑磷化膜的强度,使 CaO 含量为 20g/L 时所得膜层的耐磨性能较差。在磷化时间为

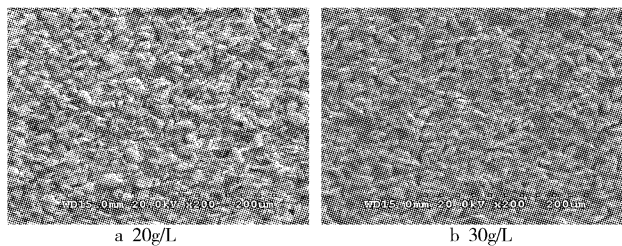


图1 氧化钙含量对黑磷化膜形貌的影响

Figure 1 SEM micrographs of the black phosphating film with different contents of CaO

20min, CaO 含量为 30g/L 条件下所得膜层的擦拭次数更是高达 80 次。进一步研究发现, CaO 含量在 26~32g/L 时都能有效地提高表面的晶体密集度和柱状晶体数量, 提高耐磨性能, 但对膜层外观质量影响不大, 而 Ca^{2+} 量过多则在配制溶液时易产生沉淀析出。

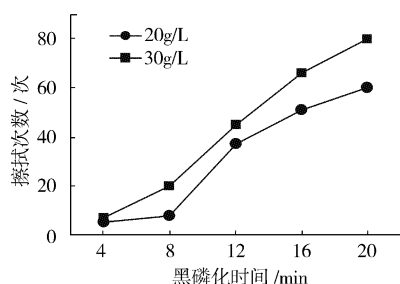


图2 氧化钙含量对膜层耐磨性能的影响

Figure 2 Wear-resistance of the black phosphating film with different contents of CaO

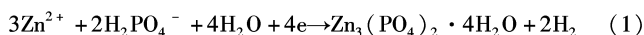
当 CaO 加入量分别为 20g/L、30g/L 时, 用 XRF 测试所得黑磷化膜主要元素的质量分数见表 2。

表2 氧化钙含量对膜层元素含量的影响

Table 2 Effects of CaO on the element contents of the black phosphatizing coating

CaO 含量 /(g · L ⁻¹)	元素的质量分数/%					
	Fe	O	P	Zn	Ca	Al
20	43.36	24.20	13.32	7.52	4.19	14.77
30	40.90	24.40	14.26	14.61	6.27	6.99

Zn、Ca 两种元素受溶液中 CaO 含量的影响较大。当黑磷化溶液中的 CaO 含量由 20g/L 增大到 30g/L 时, Ca 元素含量由 4.19% 增加到 6.27%, 说明增加溶液中的 CaO 含量, 不仅可以提高化学转化膜中 CaO 元素含量, 并且还有助于加快磷化液中 Zn 离子的反应速度, 使膜中的 Zn 含量从 7.52% 增加到 14.61%。由 L. Y. Niu 等的研究结果^[9]可以推测在黑磷化溶液中发生了 2 个基础反应式(1)、(2), 促使 Zn-Ca 系磷化膜形成。随膜中 Zn、Ca 含量的提高, 使膜中的 $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在基材表面增加和富集。Noboru N. Satoh 的研究^[10]说明了膜层中 $\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的迅速生长是磷化膜耐蚀性优良的重要原因。



另外, 黑磷化溶液中的 CaO 含量的增加还导致了膜层中 Al

元素含量降低。试验过程中发现低铝离子含量情况下能够减少膜层表面挂灰, 改善膜层外观质量。

2.4 氧化促进剂 Na_2MoO_4 对黑磷化膜性能的影响

图 3 是磷化液中 Na_2MoO_4 含量对黑磷化膜性能的影响结果。控制磷化液中 Na_2MoO_4 加入量, 可以提高反应速度, 使膜层厚度增加。在磷化液中 Na_2MoO_4 是氧化促进剂, 和 NO_3^- 共存时有利于加速钢铁表面铁的溶解而生成离子, 从而使晶核迅速形成, 得到结晶细致的磷化膜。CuSO₄ 点滴试验结果显示当 Na_2MoO_4 含量为 0.4g/L 时, 黑磷化膜的耐蚀性非常优秀, 点滴时间超过 16min。分析其原因在于 Na_2MoO_4 属于较强的钝化型缓蚀剂, 能够促进碳钢表面生成的黑磷化膜层在酸性环境中立即发生钝化, 所以使膜层的耐腐蚀性能增强。随着 Na_2MoO_4 加入量的增加, 膜层沉积速度加快, 晶粒进一步细化, 耐蚀性能得到大幅度地提高。当溶液中的 Na_2MoO_4 含量为 1.0g/L 时, 由于黑磷化液的氧化性太强, 加剧 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 反应过程, 增加沉淀量, 甚至使基体金属都发生钝化, 从而抑制了磷化膜的生成。

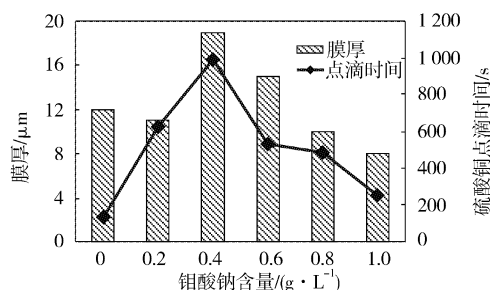


图3 钼酸钠含量对黑磷化膜性能的影响

Figure 3 Properties of the black phosphating film with different contents of Na_2MoO_4

3 结 论

1) 采用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 作发黑剂, 研制出中温 Zn-Ca 系黑磷化配方与工艺。

2) 当使用 0.4g/L $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液对碳钢进行预浸处理时, 能加深磷化膜的颜色, 改善膜的综合性能。

3) 增加黑磷化液中的 CaO 含量能有效地改变膜表面晶体形貌, 减少夹杂物, 减小晶体平均粒径, 提高耐磨性能。

4) 当黑磷化溶液中的 CaO 含量由 20g/L 增加到 30g/L 时, 化学转化膜中 Zn 元素含量增长了约 1 倍, Ca 元素含量由 4.19% 增大到 6.27%。

5) 磷化液中 Na_2MoO_4 含量为 0.4g/L 时, 黑磷化膜耐蚀性优良。

[参 考 文 献]

- [1] 雷阿利, 冯拉俊. 钢铁黑色化学转化膜性能及制备工艺的研究[J]. 电镀与精饰, 2006, 28(3): 15-19
- [2] 杨红玉, 陈良. 钢铁中温黑色磷化新工艺[J]. 表面技术, 2000, 29(5): 41-43
- [3] 易翔, 杨辉琼, 郭贤熔, 等. 钢铁表面低温黑膜磷化工艺[J]. 表

(下转第 63 页)

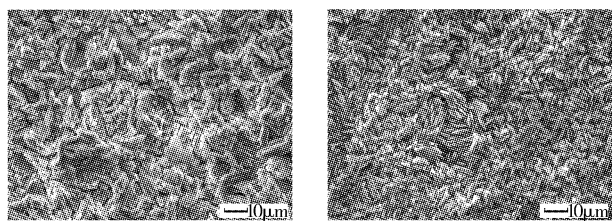
$4\text{H}_3\text{PO}_4$ 可知,反应平衡常数 $K \approx C[\text{M}_3(\text{PO}_4)_2] \text{FA}^4/\text{TA}^3$ [4]。由此可得,磷化液的总酸度、游离酸度及其比值是影响磷化质量的重要因素。总酸度过高,能加快磷化反应速度,但磷化膜易挂白灰;总酸度过低时,生成的磷化膜薄,膜颜色浅,磷化膜用手摸易掉黑,耐蚀性不够。实践证明,此磷化液总酸度应控制在 40 ~ 55 点,游离酸度在 3 ~ 6 点,酸比为 10 ~ 13。

2.3 磷化膜的结构和耐磨性

2.3.1 复合磷化膜的显微结构

按最佳磷化工艺处理试样,测得其膜厚为 15 ~ 20 μm ,并用扫描电镜观察其显微结构。

图 2 为复合磷化膜的显微结构,可见,膜层由磷酸锰和磷酸锌等混合组成,呈针状结晶,孔隙分布均匀,可牢固地附着在钢铁基体表面。表面调整后的磷化膜比未经表面调整的磷化膜均匀细密,这是因为经酸洗和碱洗后,会引起磷化膜的粗化,通过表面调整可细化膜层晶粒。表面调整最重要的作用是使磷化膜在有利的方向结晶,使金属表面活化,形成大量分布均匀的晶核,因生成均匀、致密、与基体结合牢固、防护性强的磷化膜。



a 未表面调整的复合磷化膜 1000 \times b 表面调整后的复合磷化膜 1000 \times

图 2 复合磷化膜的显微结构

Figure 2 The microstructure of composite phosphate coating

2.3.2 复合磷化膜的耐磨性

由图 3 可见,未磷化试样的摩擦因数约为 0.8,磷化后试样的摩擦因数降低到 0.2 左右。经表面调整后的磷化试样较未表面调整的磷化试样摩擦因数小,表现出良好的耐磨性。分析结果表明,表面调整细化晶粒,使膜与基体材料的结合加强,减少了由于膜层离子脱落导致的磨粒磨损。因此,磷化前对基体金属进行表面调整有助于摩擦副的耐磨性提高。

磷化膜有减摩作用是因为磷化膜覆盖在金属表面,改变了表面的物理化学特性。磷化膜可以阻止粘着发生,且改变近表面的位错特征,使得表面的屈服强度提高,从而提高了摩擦性能 [5]。由图 3d 可见,磷化膜是一层不导电的膜,完全覆盖在金属表面,改变了表面的摩擦性能。此外,磷化膜为多孔结构,能有效吸收摩擦过程中引起的振动和噪音。多孔结构还能有效吸收润滑剂,进一步防止咬合和擦伤,提高摩擦性能。

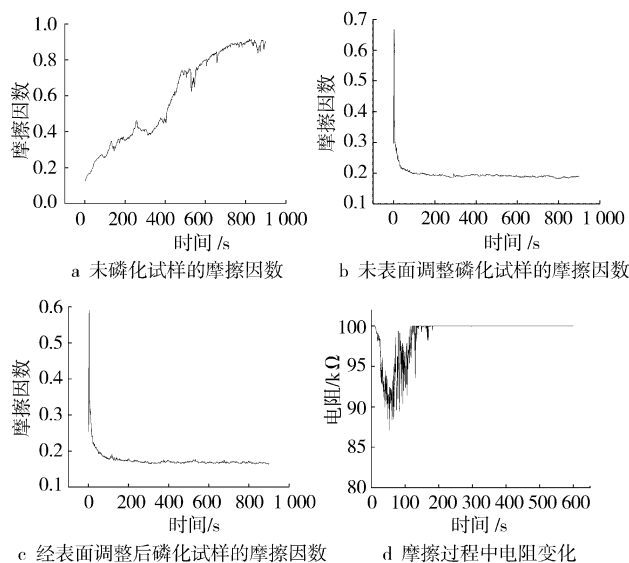


图 3 复合磷化膜的耐磨性

Figure 3 Wear resistance of composite phosphate coating

3 结 论

- 1) 磷化液的组成和工艺条件为:20g/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、60g/L 马日夫盐、15g/L $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、2g/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、2g/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、1g/L 酒石酸、少量添加剂,温度 60 ~ 70 $^\circ\text{C}$,时间 10 ~ 15min。
- 2) 复合磷化膜为深灰黑色,细密针状结晶,孔隙分布均匀,与基体结合牢固,厚度约为 15 ~ 20 μm 。
- 3) 复合磷化膜能有效地降低摩擦副表面的摩擦因数,并因其表面的多孔性可有效防止咬合或擦伤、减小运动阻力和噪声。
- 4) 磷化前的表面调整有利于细化磷化膜结构和提高耐磨性。

[参 考 文 献]

- [1] 刘复兴,夏正才,刘俊. 磷化晶型的电镜分析[J]. 材料保护,1995,28(12):24-26
- [2] 周谟银,方肖露. 金属磷化技术[M]. 北京:中国标准出版社,1999. 106-113
- [3] 徐桂英,周晓霜. 紧固件的黑化处理[J]. 表面技术,2003,32(4):46-47
- [4] 郝海燕,赵文轸,戴中华. 耐磨复合磷化膜的研制[J]. 材料保护,2003,36(1):37-38
- [5] 温诗铸. 纳米摩擦学[M]. 北京:清华大学出版社,1998. 85-97
- [6] 李学军. 磷化膜的摩擦学性能[J]. 表面技术,2003,32(4):48-50
- [7] 曹立新,于元春,江杉. 铸钢件黑色磷化工艺的研究[J]. 电镀与环保,2007,27(1):23-26
- [8] 向鸿照,陈伟,陈天朗,等. Zn-Mn-Ca-Ni 系中温磷化液的研究[J]. 材料保护,2004,37(5):13-15
- [9] 吴孟强,张其翼. 黑色金属常温磷化发黑[J]. 材料保护,2002,35(1):24-25
- [10] 罗宏,李兴跃,古帮宁. 钢铁常温发黑剂的研究[J]. 四川轻化工学院学报,2003,16(4):63-66
- [11] 王国华. 铸铁件发黑磷化液的研究[J]. 表面技术,2006,35(5):43-44
- [12] Niu L Y, Jiang Z H, Li G Y, et al. A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 3 021-3 026
- [13] Noboru N Satoh. Effects of heavy metal additions and crystal modification on the zinc phosphating of electrogalvanized steel sheet[J]. Surface and Coatings Technology, 1987, 30(2):171-181

(上接第 54 页)

- [4] 曹立新,于元春,江杉. 铸钢件黑色磷化工艺的研究[J]. 电镀与环保,2007,27(1):23-26
- [5] 向鸿照,陈伟,陈天朗,等. Zn-Mn-Ca-Ni 系中温磷化液的研究[J]. 材料保护,2004,37(5):13-15
- [6] 吴孟强,张其翼. 黑色金属常温磷化发黑[J]. 材料保护,2002,35(1):24-25
- [7] 罗宏,李兴跃,古帮宁. 钢铁常温发黑剂的研究[J]. 四川轻化工