

常温钢铁磷化处理的研究

韩恩山, 王焕志, 张新光, 常亮

河北工业大学 化工学院应用化学系, 天津 300130

摘要:用正交试验法优选了磷化配方,通过金相显微镜观察优化后的磷化膜,其金相结构致密、连续.电化学方法测试成膜过程,其极化曲线表明,磷化成膜后,腐蚀电流基本保持不变.利用X射线光电子能谱(XPS)测定膜表面的元素组成,由Zn、Fe、P的不同峰值的能谱、O的能谱峰及俄歇能谱同时存在,可说明磷化膜主要是由Fe及Zn的多种磷酸盐构成.同时,技术性能测试表明,该磷化液溶液稳定、残渣少、成膜速度快且磷化膜耐蚀性能好.

关键词:磷化;常温;正交试验;极化曲线;XPS;耐蚀性

中图分类号:O646 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2006)05-0341-04

PHOSPHATING PROCESS FOR STEEL AT AMBIENT TEMPERATURES

HAN En-shan, WANG Huan-zhi, ZHANG Xin-guang, CHANG Liang

Department of Applied Chemistry, Hebei University of Technology, Tianjin 300130

ABSTRACT:An optimal bath composition of phosphating for steel at ambient temperatures is obtained by orthogonal trial tests. Metallographic observation reveals that the phosphating coating is compact and continuous. The forming process of phosphating coatings was studied by electrochemical method. The dynamic polarization curves indicated that the corrosion-current keeps nearly not change after the coating formation. The chemical composition of the formed coating was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It showed that phosphating coating may be made of phosphates of Fe and Zn because there are some obvious peaks of Zn, Fe, P elements and different spectrographic peak of O. At the same time, it was shown that this phosphating bath is stable, less sludge and higher film-formation rate. The phosphating coating formed with this bath has good corrosion-resistance.

KEY WORDS: phosphating; ambient temperature; orthogonal design; potential dynamic polarization curves; XPS; corrosion-resistance

磷化作为一种表面化学处理方法,是指将金属表面与含磷酸二氢盐的酸性溶液接触,通过化学与电化学反应形成一种稳定的、不溶性的无机化合物膜层的过程,这层膜称之为磷化膜.其主要作用是:通过对金属表面的磷化预处理,使之易涂装、易喷塑、易涂蜡和上防锈油等,并能提高金属表面的耐腐蚀性能,有效抑制涂层下的腐蚀^[1-3].磷化技术广泛应用于车辆、船舶、轻工、化工、机械、电器及国防等领域,其处理方法由最初的纯浸渍法发展到喷淋法、铈除法以及浸喷混合法的自动化生产;其体系由单一金属体系(铁)到今天的多元体系(铁、锌、锰、镍、钙);添加剂也从无到有,改善了磷化膜的质量,提高了成膜速度;黑色金属的黑化和磷化相结合,在金属表面生成的共生膜,起到了装饰、防护作用,有着广阔的应用和推广价值^[4,5].本文结合近年的专利^[6,7],研制出一种常温、无铬无镍、含一种生物植酸的高效的磷化剂,完全符

合国家标准,同时改善了磷化处理条件(工艺、材料)与环境的协调性.

1 实验方法

1.1 实验方法

实验材料:本实验所用试样为Q235钢,尺寸为100 mm × 50 mm × 2 mm.

磷化液配方:磷化液配方如下(g/L):217磷酸,50氧化锌,40磷酸二氢钠;0.5~5钼酸铵,1~3植酸,1~6乙酸锰;2~10 DJ₁氧化促进剂,2~10 DJ₂低温促进剂,复配表面活性剂DJ₃0.5~5;其余为水(注:本实验以基础磷化液(磷酸、氧化锌、磷酸二氢钠)定量配比,添加不同量的促进剂,观察其效果).

实验仪器及设备:称重用TG328A分析天平(精确到0.1 mg);磷化膜表面形貌用PME OLYMPUS TOKYO型金相显微镜观察;磷化膜腐蚀测试由TD3690型恒定电位仪结合相应计算机软件完成;XPS测试采用美国PHI公司产型

收稿日期:2005-07-20 初稿;2005-09-09 修改稿

作者简介:韩恩山(1963-),男,教授,主要从事应用化学的研究.

Tel:022-26564734 E-mail:eshan@hebut.edu.cn

号为 PHI5300 X 光电子能谱仪及相应的配套计算机软件。

实验步骤。(1) 试验时湿度为 85%~93%、环境温度 18℃~25℃。工作液的 pH 调整为 (1.51±0.05), 在室温下对 Q235 钢片进行 12 min 浸泡, 3 min 摆洗, 然后将试片取出在空气中自然晾干 12 h 以上。(2) 试片成膜后其金相组织由金相显微镜观察, 图像放大 200 倍。观察其颗粒大小, 连续、致密程度。(3) 极化曲线的测试时, 工作电极面积为 2.0 mm×2.0 mm, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极, 测试溶液为不同样的磷化液, 恒电位扫描, 速度为 20 mV/s, 试样测量前在溶液中稳定 2 min。(4) XPS 测试: 采用美国 PHI 公司生产的型号为 PHI5300 X 光电子能谱仪进行表面分析; 功率为 250 W, 电压为 13000 V, 能量为 1486.6 eV 的 Al 靶及 1253.6 eV 的 Mg 靶的 X 光枪; 离子束直径约 1.5 cm, 剥离速度为 1 nm/min 的 Ar 离子枪。

1.2 主要促进剂及其作用机理

钼酸盐。钼在元素周期表的 IV 铬副族, 其含氧化合物的盐与铬酸盐极为相似。钼同铬一样也形成 2 价~6 价化合物, 而以 3 价~6 价化合物最为稳定, 因此被作为铬的替代品。北京化工大学赵景茂^[8]等人在 3 种缓蚀性阴离子对碳钢点蚀抑制作用的研究中表明, MoO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对小孔形核和发展起到抑制作用, 而 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 仅对小孔形核起到抑制作用, 因此钼酸盐作为促进剂, 更具钝化和净化作用。

植酸。植酸为一种金属螯合剂, 与金属络合时, 易形成多个螯合环, 所得的络合物在广泛的 pH 值范围内皆具有极强的稳定性, 同时在金属表面易形成一层致密的单分子有机保护膜, 能有效地阻止 O_2 等进入金属表面, 从而抑制金属的腐蚀。另外, 由于膜层与有机涂料具有相近的化学性质, 并含有羟基和磷酸基等活性基团, 能与有机涂料发生化学作用, 因此植酸处理过的金属表面与涂料有更强的粘性能。

氧化促进剂 DJ_1 。氧化促进剂为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 与 NaClO_3 以一定比例所得的混合物。 ClO_3^- 可以直接氧化初生态原子氢和铁, 其反应为: $\text{Fe} + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$, 以 ClO_3^- 作加速剂的磷化, 速度快, 膜薄而致密, 防护性好。但 ClO_3^- 很少单独使用, 多与 NO_3^- 一起使用。

低温促进剂 DJ_2 。低温促进剂为硫酸羟胺与柠檬酸以一定比例所得的混合物。硫酸羟胺具有较高的还原电位, 较强的氧化性, 能迅速将铁氧化成亚铁离子, 有利于含 P 膜 $[\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 高的磷化膜生成。一般认为, 磷化膜中 $[\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 含量越高, 耐碱性就越好, 颜色越深。羟胺促进剂还较亚硝酸钠有更好的低温效果。据报道, 即使在

5℃时, HAS 也能促进磷化成膜; 更主要的是羟胺促进剂不会像亚硝酸盐那样产生有毒气体, 且沉渣也比较少, 因此羟胺类促进剂已经成为替代亚硝酸盐的首选促进剂。

复配表面活性剂 DJ_3 。复配表面活性剂为 OP-10、NP-7 以一定比例所得的混合物。表面活性剂提高溶液的分散性、润湿性及对溶液的增溶作用, 有利于磷化反应及成膜的迅速进行。

1.3 正交试验

试验水平的确定。在单因素实验的基础上, 确定乙酸锰、植酸、氧化促进剂 DJ_1 和低温促进剂 DJ_2 为配方的主要成分, 并将其看成是影响磷化效果的 4 个因素, 对于每个因素我们选取 3 个水平进行试验, 其参数可见表 1。

选择正交表和试验安排。由磷化膜质量标准可知, 外观、耐腐蚀性和膜层厚度是作为判断膜的衡量尺度, 而其中耐腐蚀性最为重要。因此, 我们把磷化膜的耐腐蚀性作为判断膜好坏的重要指标, 并将之作为选择最佳配方的依据。如上所述, 影响磷化膜耐腐蚀性的因素有 4 个, 所以是四个因素的试验, 并且每个因素都是 3 个水平, 因此我们选用同水平正交表安排试验, 即选用正交表 $L_9(3^4)$ 。按照正交表的要求, 将各因素水平填入表中, 即得试验方案(见表 2)。

2 讨论

2.1 磷化质量评定方法

采用硫酸铜点滴、氯化钠浸渍和表面观察相结合的方法对磷化表面进行综合评定。根据各项性能的重要性确定其在评定中的权重, 将各项性能的数据乘以各自的权重, 再相加便得到综合评定得分。由于膜厚是评定磷化膜的耐蚀性的重要参数, 因此将其摆在最重要的地位, 权重 70%, 以示其对磷化效果的重要影响。设定膜后综合评分为 M

$$M = (\text{磷化膜膜重}) \times 70\% + (\text{硫酸铜点滴时间}) \times 10\% + (3\% \text{ NaCl 浸渍时间}) \times 10\% + (\text{磷化膜外观评分}) \times 10\%$$

其中: 磷化膜膜重以 g/m^2 计; 硫酸铜点滴时间以秒(s)计; 3% NaCl 浸渍时间以小时(h)计。磷化膜外观评定分为 10 分制, 根据磷化后形成均匀完整的面积数及为外观评定的得分。优(10分)、良(9分)、中(8分), 其余(7分)。M 的大小也反应了膜的综合效果, 其值越大表示综合效果越好, 值越小表示综合效果越差。对试验所取得的数据进行分析, 可以得出以下 4 点结论:

1. 由于 RA 最大, RC、RD 次之, RB 最小, 可知因素 A 的水平变动时, 试验指标波动最大, 因素 B 的水平变动时, 试验指标波动最小。这样可以根据极差的大小顺序排出因素的主次顺序: A、C、D、B, 亦即乙酸锰、氧化促进剂 DJ_1 、低温促进剂 DJ_2 、植酸。

2. 因素 A 从 0.5 g/L 增加到 2 g/L 时, 耐腐蚀性能逐渐降低; 因素 B 从 1 g/L 增加到 2 g/L 时, 耐腐蚀性能先降低, 然后提高; 因素 C 从 3 g/L 增加到 7 g/L 时, 耐腐蚀性能先提高, 然后降低; 因素 D 从 2 g/L 增加到 6 g/L 时, 耐腐蚀性能开始变化不大, 随量的增加逐渐提高。

Table 1 Analysis of orthogonal experiment

No.	$\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$	oxidized	low temperature
	g/L	g/L	accelerator DJ_1 , g/L	accelerator DJ_2 , g/L
1	0.5	1	3	2
2	1	2	5	4
3	2	3	7	6

Table 2 Result of orthogonal experiment

No.	$C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$	$C_6H_{18}O_{24}P_6$	oxidative accelerator	low temperature accelerator	result
	g/L	g/L	DJ ₁ , g/L	DJ ₂ , g/L	
1	0.5	1.0	3.0	2.0	17.21
2	0.5	2.0	5.0	4.0	18.43
3	0.5	3.0	7.0	6.0	19.59
4	1.0	1.0	5.0	6.0	20.63
5	1.0	2.0	7.0	2.0	13.70
6	1.0	3.0	3.0	4.0	13.61
7	2.0	1.0	7.0	4.0	14.08
8	2.0	2.0	3.0	6.0	13.09
9	2.0	3.0	5.0	2.0	15.63
k1	18.41	17.31	14.64	15.52	
k2	15.98	15.08	18.23	15.37	(optimized result)
k3	14.27	16.28	15.79	17.77	A ₁ B ₁ C ₂ D ₃
R	4.14	2.23	3.60	2.40	
optimization	A ₁	B ₁	C ₂	D ₃	

注: 其中磷膜液为 CrO_3 , 浓度为 50 g/L, 温度为 70 °C ~ 80 °C.

3. 较好的配方就是把各因素的好水平组合起来, 试验的目的主要是提高磷化膜的耐腐蚀性能, 由于 I_A 最大, 故取 A_1 , 同理选取 B_1 、 C_2 、 D_3 , 因此 $A_1B_1C_2D_3$ 为较好的配方.

4. 优选配方与选定的九组试验参数都不同, 而综合评分中第四组试验成绩最高, 因此将这两组进行比较. 最终得出磷化液的最佳配方 (g/L): 217 磷酸; 50 氧化锌; 40 磷酸二氢钠; 3 钼酸铵; 2 植酸; 1.5 乙酸锰; 4.5 氧化促进剂 DJ_1 ; 1.5 低温促进剂 DJ_2 , 3 复配表面活性剂 DJ_3 .

2.2 磷化液各项指标及磷化膜表面形貌

磷化液技术性能测定结果见表 3. 该结果表明, 由图 1 和图 2 磷化膜的金相分析可以清楚地看出, 综合评分较差的 8 号试片, 其形成磷化膜晶粒粗大, 膜薄 (图 1); 而优化后的磷化膜致密、晶粒细小, 且成膜较厚, 颜色发浅、发灰 (图 2).

2.3 极化曲线的测试

图 3 表示了试片在不同磷化液中成膜过程的极化曲线.

图中 1、2 为试片在空白液中分别进行 5 min 和 8 min 的成膜的极化曲线. 1'、2' 为试片在优化后的磷化液中分别进行 5 min 和 8 min 的成膜的极化曲线. 由图中曲线 1 与 1' 比较可看出, 基础磷化液在添加了多种促进剂后, 其极化曲线发生了较大的变化, 腐蚀电流变小, 表明加入促进剂的综合结

Table 3 Technical index of phosphating bath

technical index	result
$CuSO_4$ experiment	122 s
weight of coating	12.58 (g/m ²)
dipping time	6 h
appearance	10 grade
total acidity	330 drop
dissociated acidity	68 drop



Fig. 1 Surface morphology of coating No. 8

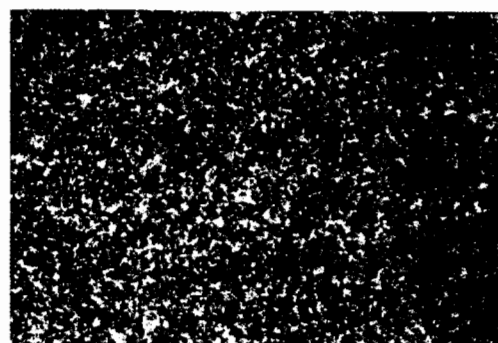


Fig. 2 Surface morphology of coating with optimal conditions

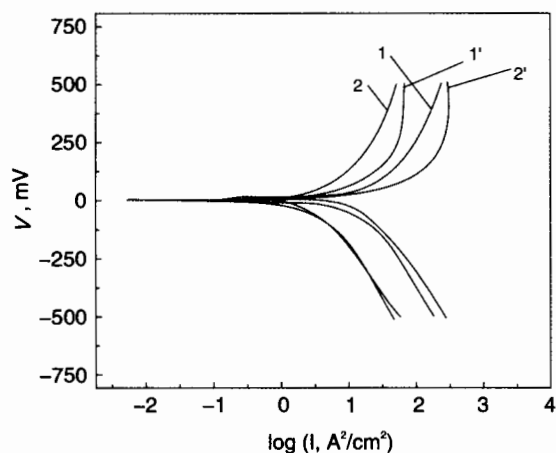


Fig. 3 Polarization curves of phosphating coating formed with 1, 2 blank solution, 1', 2' optimized solution

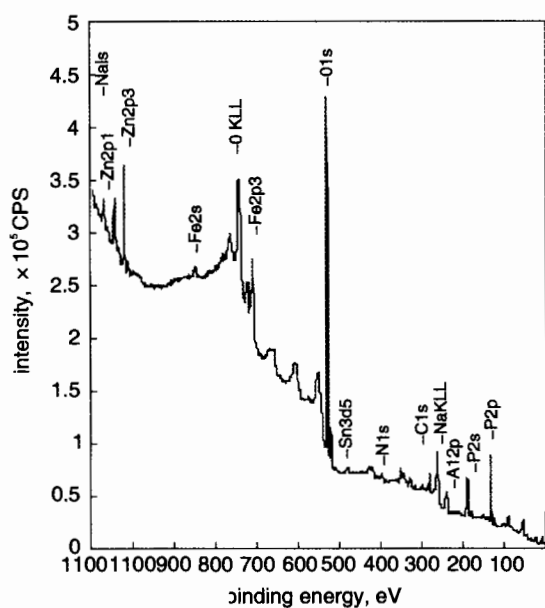


Fig. 4 XPS spectra

果是阻滞了腐蚀过程的阴阳极反应。然而随着磷化过程的进行,其腐蚀电位缓慢向正方向移动,但磷化过程中腐蚀的阴极极化曲线几乎保持不变,由曲线 1'、2 和 1、2' 相比较即可看出。相对而言,阳极极化曲线比较明显,且加入促进剂后,由曲线 1'、2' 看出腐蚀电流基本保持不变,说明形成了一层磷化膜,使得电流无法击穿膜层,从而继续成膜。

2.4 XPS 分析

由 XPS 对膜层的表面进行物相分析,结果见图 4。由图

可见,膜层主要由 Zn、Fe、O、P 等元素组成,且元素呈不同状态存在。在俄歇峰 O KLL 与谱峰 O_{1s} 之间,仍然存在 Fe₂P₃,说明铁主要是以氧化物的状态存在。同时,Zn、P、及 O 不同能谱峰的出现,也说明了膜层表面可能是由 Zn 及 Fe 的磷酸盐构成。

3 结论

1. 高酸度:由于[H₃PO₄]的变化对和 pH 和[PO₄³⁻]浓度的影响很小,因此溶液在工作时 pH 稳定,实际应用磷酸浓度可以在较宽的范围变化。高酸度溶液中[PO₄³⁻]浓度很小,随着 pH 上升 PO₄³⁻ 电离,[PO₄³⁻]缓缓增大,在 pH 稳定的情况下[PO₄³⁻]保持在很低的浓度,所以溶液难以析出沉渣。

2. 无镍无铬:本实验采用 Zn/Ca/Mn 系统,其磷化综合性能可与 Zn/Ni/Mn 相媲美。同时,钝化采用钼酸盐代替铬酸盐,可实现无铬无镍的绿色工艺。

3. 生物植酸的利用:植酸,又名肌醇六磷酸脂,可作为一种优良的金属缓蚀剂、防腐剂。在表面处理过程中,使其金属表面形成一层致密的单分子保护膜,有效阻止氧气的进入,提高了金属的耐蚀、耐磨性。同时,植酸与钼酸盐复配,使磷化钝化处理效果更好。

参考文献:

- [1] S Feliu, V Barranco. Study of degradation mechanisms of a protective lacquer film formulated with phosphating reagents applied on galvanized steel, galvalume and galvalan in exposure UV/condensation test [J]. Surface and coatings technology, 2004, 182:251.
- [2] M C Deya, G Bluxtein, R Romagnoli. The influence of the anion type on the anticorrosive behaviour of inorganic phosphates [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 150:133.
- [3] Trinh Anh Truc, Nadine P eb ere, To Thi Xuan Hang. Study of the synergistic observed for the corrosion protection of a carbon steel by an association of phosphates [J]. Corrosion Science, 2002, 44:2055.
- [4] 邹庆治, 黄根良. 灰铸铁磷化工艺研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(5):292.
- [5] 何新快, 陈白珍. 钢铁化学法磷化发黑工艺研究 [J]. 湖南有色金属, 2003, 19(6):37.
- [6] Hayashi Kimitaka, Shindo Hidetoshi, Ishizuka Kiyokazu. Phosphate-treated galvanized steel sheet excellent in corrosion resistance and paintability [P]. 2000, 12, 7 CA 2377251.
- [7] Isizuka Kiyokazu, Kawai Kenji, Yamada Teruaki. Phosphate-treated galvanized steel sheet with improved workability and production method thereof [P]. 2003, 4, 30 CA 2427492.
- [8] 赵景茂, 左禹. 三种缓蚀剂阴离子对碳钢在 NaHCO₃-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.