

# 环保型不加热磷化液研究<sup>\*</sup>

余取民,禹逸君,黄奇伟

(长沙大学应用化学与环境科学系,中国 长沙 410003)

**摘 要:** 应用正交试验法,研制了一种钢铁表面涂装前处理用的磷化液,考察了磷化温度、磷化时间和磷化液的 pH 值、浓度,以及后处理方法等对磷化质量的影响。

**关键词:** 磷化;磷化液;钢铁表面处理

**中图分类号:** X132

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-2537(2003)01-0056-03

## Studies on Environmentally Friendly Phosphating Solution Used Without the Need of Heating

YU Qu-min, YU Yi-jun, HUANG Qi-wei

(Department of Applied Chemistry and Environmental Science, Changsha University, Changsha 410003, China)

**Abstract:** A phosphating solution, used for treating the surfaces of iron and steel prior to being coated, has been prepared using orthogonal tests. The effects of some factors such as phosphating temperature and time, the pH value and concentration of phosphating solution, and the procedure for further treatment, etc. On the quality of the surfaces treated by phosphating were investigated.

**Key words:** phosphating; phosphating solution; treatment for the surfaces of steel and iron

随着环境保护的呼声高涨及质量要求的提高,对传统磷化液的改革迫在眉睫。目前应用最广的锌系磷化,基本上能满足各个行业的要求,但产生较多的沉渣影响生产、消耗大量试剂、影响环境(磷化渣列入了“危险废物名录”<sup>[1]</sup>),磷化温度较高,锌盐对环境也有影响,且返工后往往膜厚薄明显不匀(必须手工磨平)。因此,近年来,低锌或无锌少渣的室温(不低于 20<sup>[2]</sup>)铁系磷化成了发展方向,并取得了一定的进展<sup>[3]</sup>。铁系磷化液未能广泛应用(尤其是非自动喷涂线),主要是由于冬天磷化仍需加热及膜耐蚀性能太差。本研究旨在针对这些问题开发一种不加热(使用温度达 2 )、少渣,且性能稳定、操作简单、磷化膜质量好的铁系磷化液。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

工业磷酸二氢钠、工业钼酸铵、工业磷酸和 PC 03A 复合促进剂、PC 03B 成膜助剂和钢板、角钢等。

### 1.2 方法

工艺流程:脱脂 水洗 脱脂除锈 水洗 浸泡磷化 开水烫干(再自然晾干)或烘干、自然干燥。

\* 收稿日期: 2002-09-06

作者简介: 余取民(1962-),男,湖南岳阳人,高级工程师,主要研究金属表面处理。

将钢材工件按上述工艺处理,磷化前钢材表面为银白—灰白色<sup>[4]</sup>。磷化液用 pH S-25 酸度计测定 pH 值,并浸于 SYC-15 超级恒温水浴箱中。

1.3 质量检测方法

- 1) 磷化膜外观.按 GB 6807-86 的规定进行检验:磷化膜应呈彩色,应连续、均匀致密,无质量缺陷。质量缺陷包括膜层疏松、有锈蚀或绿斑、局部无膜(焊缝的气孔、夹渣等异常处除外)、表面严重挂灰<sup>[5]</sup>。
- 2) 磷化膜耐蚀时间.按 GB 6807-86 附录 D 的规定检验得出的耐硫酸铜溶液点滴的时间<sup>[5]</sup>(简称耐蚀时间),取 8 次的平均值,单位为 s。综合生产经验和文献<sup>[6]</sup>报道,作为涂层底层的耐蚀时间一般在 50~80 s,故本研究确定配方时取 90 s。

2 结果和讨论

2.1 正交试验确定工作液配方

- 2.1.1 实验条件 实验时湿度 87%~92%、环境温度 15~18℃。用工业磷酸将工作液 pH 值调整为 4.00±0.05,在(10.0±0.4)℃下对宝钢产 1 mm 厚的冷轧板进行磷化 12 min,磷化后工件在(93±2)℃的水中浸 1 min,再任其自干。
- 2.1.2 磷化质量评定方法 得分=0.3×膜外观得分+0.4×膜耐蚀得分+0.4×沉渣状况得分。(1)膜外观得分:连续均匀的磷化膜面积占总面积的百分数,但存在质量缺陷时为 0 分。(2)膜耐蚀得分:磷化膜耐蚀时间 90 s 以上(含 90 s)为 100 分,90 s 以下每少 1 s 扣 1 分。(3)沉渣状况得分:在 60 min 以内磷化 25 m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>,立即检查,若混浊得 0 分;若透明并 12 h 后检查:仍旧透明得 100 分,混浊得 75~99 分,杯底有沉渣得 30~74 分。
- 2.1.3 正交试验情况与结果见表 1。

表 1 正交试验情况与结果

试验号	磷酸二氢钠/g L <sup>-1</sup>	钼酸铵/g L <sup>-1</sup>	PC 03A/g L <sup>-1</sup>	PC 03B/g L <sup>-1</sup>	得 分
1	1(17.0)	1(2.3)	1(9.2)	1(0.4)	86.4
2	1	2(3.2)	2(9.7)	2(0.7)	88.8
3	1	3(4.1)	3(10.2)	3(1.0)	89.6
4	2(20.0)	1	2	3	94.0
5	2	2	3	1	93.2
6	2	3	1	2	94.0
7	3(23.0)	1	3	2	84.4
8	3	2	1	3	88.0
9	3	3	2	1	86.0
	264.8	264.8	268.4	265.6	
	281.2	270.0	268.8	267.2	
	258.4	269.6	267.2	271.6	

由表 1 可见,这种铁系磷化工作液的适宜配方为:工业磷酸二氢钠(含 2 个结晶水):20.0 g L<sup>-1</sup>;七水钼酸铵:3.2 g L<sup>-1</sup>;PC 03A 复合促进剂:9.7 g L<sup>-1</sup>;PC 03B 成膜助剂:1.0 g L<sup>-1</sup>。

2.2 操作条件

使用这种铁系磷化工作液,进行磷化试验,以确定操作条件。

- 2.2.1 磷化温度与后处理方法 磷化液 pH 值为 4.00±0.05,将宝钢产的 1 mm 厚冷轧板磷化 12 min,都得到均匀、无质量缺陷的彩色磷化膜,并在(93±2)℃的水中浸 1 min 后任其自干。当磷化温度为:2,5,8,11,15,20,30,40℃时,耐蚀时间分别为:53,72,85,98,108,109,115,117 s。2℃下磷化 12 min 后采用开水烫干、不洗水自干、120℃烘 8 min、水洗后 120℃烘 8 min,磷化膜的耐蚀时间分别为:53,95,180,80 s。

可见:磷化膜的耐蚀性能随磷化温度的升高而提高,开始提高快,11 ℃以后提高慢;磷化膜的耐蚀性能与后处理方法关系密切.不水洗时表面残存的磷化液继续与钢材表面反应成膜,烘干使磷化膜中的二价铁氧化成三价铁、氢氧化铁变成氧化铁,从而提高了磷化膜的耐蚀性能.这正好解释了以不水洗直接烘干为最好,其次是不水洗任其自干,再次是水洗后烘干,以开水烫干为最差.一般情况下,2 ℃下磷化 12 min,磷化膜不水洗直接烘干或不水洗任其自干,或者 10 ℃下磷化 12 min 后用(93±2) ℃的水烫干,都能满足各类喷涂要求.

2.2.2 磷化时间 磷化液 pH 值为 4.00±0.05,在(10.0±0.4) ℃下对宝钢产的 1mm 厚冷轧板进行磷化,可得到连续均匀、无质量缺陷的彩色磷化膜.当磷化时间为:3,5,8,11,13,15,20,30,60,180 min 时,耐蚀时间分别为:54,72,85,97,112,130,161,201,240,298 s.磷化膜的耐蚀性能随磷化时间的增加而提高,开始提高快,11 min 以后提高慢.一般 10 ℃下磷化 8~12 min 后用(93±2) ℃的水烫干,就能满足各类喷涂行业的要求.

2.2.3 pH 值 在(10.0±0.4) ℃下将宝钢产的 1 mm 厚冷轧板磷化 12 min,可得到连续均匀、无质量缺陷的彩色磷化膜,当 pH 值为:3.0,3.3,3.6,3.9,4.2,4.5,4.8,5.0 时,耐蚀时间为:97,98,98,99,99,102,103,105 s.因此,pH 值对磷化膜的质量影响不大,在 3.0~5.0 间均可使用,但 pH 值太高或太低均不利于减少沉渣.

2.2.4 使用寿命 pH 值 3.50、总酸度 23.6 点的磷化液 500 mL,在(10.0±0.4) ℃下对宝钢产的 72 mm×80 mm×1 mm 冷轧板磷化 12 min.共磷化 66 块(相当于 1.5 m<sup>2</sup> L<sup>-1</sup>)后 pH 值为 4.32,总酸度 21.3 点;补充磷化液并调整至 pH 值 3.50,总酸度 23.6 点,再磷化 22 块(共 88 块,相当于 2.0 m<sup>2</sup> L<sup>-1</sup>).88 块的磷化膜均为彩色、连续均匀、无质量缺陷.磷化第 1,15,30,45,60,66,88 块时,磷化膜的耐蚀时间为:97,102,103,108,99,93,105 s.磷化 1.5 m<sup>2</sup> L<sup>-1</sup>,总酸度仅由 23.6 降至 21.3,相当于磷酸根的摩尔浓度降低 0.008,可见,材料消耗少(磷化渣少)<sup>[7]</sup>,使用寿命长.

2.2.5 浓度 在磷化工作液的基础上依组分间比例改变磷化液的浓度,pH 值为 4.00±0.05,在(10.0±0.4) ℃将宝钢产的 1 mm 厚冷轧板磷化 12 min,可得到连续均匀、无质量缺陷的彩色磷化膜,耐蚀性能见表 2.磷化液浓度对磷化性能影响明显,浓度高时磷化速度快,磷化膜耐蚀性能好,但沉渣增多,磷化液消耗会明显增加.

表 2 磷化液浓度与膜的耐蚀性

浓度	降低 10 %	降低 5 %	不变(工作液)	提高 5 %	提高 10 %
耐蚀时间/s	85	91	98	109	126

综合上述研究,此磷化液工艺控制参数为:总酸度:21~25 点;pH 值:3.4~4.6;磷化温度:2~40 ℃;磷化时间:10~15 min;磷化后处理:可以水洗,也可以不水洗;可以用开水烫干、电热烘干或任其自干等.磷化温度低于 6 ℃时推荐烘干或不水洗并任其自干.

2.3 配套性能

2.3.1 不同钢材的影响 磷化液 pH 值为 4.00±0.05,在(10.0±0.4) ℃下磷化 12 min,常用的钢材都能得到连续均匀、无质量缺陷的彩色磷化膜,耐蚀性能见表 3.

2.3.2 与漆膜的配套性能 厚 1.0,2.0,3.0 mm 的冷轧板和厚 4.0 mm 的热轧板经这种磷化液磷化处理 12 min(10 ℃,20 ℃)后,按 GB 1720-79《漆膜附着力的测定法》的规定测定,均达 1 级.

表 3 不同钢材与膜的耐蚀性

材料	热轧板	冷轧板	角钢	严重锈蚀板
耐蚀时间/s	88	98	85	93

2.4 讨论

1) 目前的商品磷化液以锌系(一般含 Zn 15 g L<sup>-1</sup>)为主,磷化温度一般是低温(30~50 ℃),也有常温(15~35 ℃),难以低于室温(不低于 20 ℃)<sup>[2,6,8]</sup>,沉渣较多又使用较多的锌,环境影响较大<sup>[1]</sup>.铁系不使用锌、沉渣少、试剂消耗低.低锌(含 Zn 1.5 g L<sup>-1</sup>)和室温铁系磷化成了发展方向,河北科技大学化工系成功地研究了 20~25 ℃的铁系磷化液<sup>[3]</sup>.本研究的铁系磷化液的使用温度可达 2 ℃,取得了突破.

(下转第 68 页)

卵母细胞时,输卵管的固有膜内已有分泌腺,且能分泌少量胶质.在产期过后 2 个月内,卵巢逐步退化时,输卵管较未产卵以前缩减了许多,但其固有膜内还有分泌腺,仍能分泌出少量的胶质.以上表明输卵管的机能与卵巢的发育彼此联系,但不是并肩前进的:输卵管的机能作用较早,而停顿较迟<sup>[7]</sup>.

### 3.3 有待进一步研究的问题

输卵管的分泌物对受精的重要性是无可怀疑的,但各段分泌物是否相同,以及对受精是否有同等作用尚不清楚.在输卵管尖端突横切面上存在单管腺.这种单管腺可能有两方面的功能:一是可能分泌某种能改变卵子胶膜表面结构的酶,这种表面结构的改变可能是卵子正常受精所必须的;二是从位置上看,可能是大鲵的纳精结构.研究清楚这些问题将对提高大鲵人工繁殖受精率具有重要意义.

### 参考文献:

- [1] 刘国均.我国稀有珍贵动物——大鲵[J].动物学杂志,1989,24(3):43-45.
- [2] 宋明涛,方荣盛.陕西乾佑河上游大鲵的生态调查[J].淡水渔业,1979,(10):33-34.
- [3] 阳爱生,卞伟,刘运清.大鲵胚胎发育的初步研究[J].动物学报,1983,29(1):42-47.
- [4] 肖汉兵,刘鉴毅,林锡芝等.养殖条件下大鲵性腺周年变化的研究[J].淡水渔业,1995,25(3):9-11.
- [5] 林锡芝,肖汉兵,刘鉴毅.大鲵的生长观察[J].淡水渔业,1989,(6):27-29.
- [6] 肖汉兵,刘鉴毅,杨焱清等.池养大鲵的人工催产试验[J].渔业致富指南杂志专刊,2000:139-143.
- [7] 朱洗,王幽兰.用实验的方法研究蟾蜍输卵管的分泌物对受精的关系并讨论精子入卵的机制问题[J].实验生物学报,1956,(5):75-122.
- [8] 何济之,余路,李胜会等.不同产地的中国林蛙产卵前输卵管的组织学和组织化学[J].两栖爬行动物学报,1986,5(2):119-123.
- [9] 刘自逵,刘进辉,康顺之.溆浦母鹅产蛋前后卵巢和输卵管发育的形态观察[J].湖南农业大学学报,1996,22(4):381-385.
- [10] 成令忠.组织与胚胎学[M].北京:人民卫生出版社,1995.

### (上接第 58 页)

2) 铁系磷化难以得到应用的原因,主要是冬天需加热(使用温度是室温,20℃以上)及膜的耐蚀性能太差(耐蚀时间多数在 30 s 以内).本研究的铁系磷化液,操作温度可达 20℃,冬天使用也不必加热;膜耐蚀时间一般在 70 s 以上(可达 3 min),满足了喷涂要求.

## 3 结论

1) 使用这种磷化液进行磷化,形成平整、连续均匀、耐蚀性好、与漆膜配套好的彩色磷化膜,即使返工或磷化时间过长,磷化膜也不挂灰、均匀而不过厚.

2) 该磷化液具有环保特征,符合可持续性发展战略.工艺控制参数宽,使用时不必加热,不使用表面调整液、亚硝酸盐、锌盐(硝酸锌、磷酸锌渣都已列入危险废物名录<sup>[1]</sup>)等有毒害的金属盐,危险废物磷化废渣很少,节能,材料消耗少.

### 参考文献:

- [1] 国家环境保护总局监督管理司.中国环境影响评价培训教材[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [2] 上海市化学工业学会等.涂装前处理[M].北京:机械工业出版社,1998.
- [3] 王德松,罗青枝.轻铁系室温磷化液研究[J].材料保护,1998,30(10):38-39.
- [4] 余取民.配电设备喷涂喷塑共用线预处理工艺[J].材料保护,1997(6):33-34.
- [5] GB 6897-86 钢铁工件涂漆前磷化处理技术条件[S].
- [6] 柳玉波.表面处理工艺大全[M].北京:中国计量出版社,1996.
- [7] 张永年.降低冰柜磷化药剂耗量的方法[J].材料保护,2001(1):38.
- [8] 叶扬祥,潘肇基.涂装技术实用手册[M].北京:机械工业出版社,1991.