

# 低温快速磷化液配方——<sup>①</sup>的优选

古绪鹏,陈同云,段小霞 (华东冶金学院化学工程系,安徽马鞍山 234002)<sup>①</sup>

**摘 要:**优选了一种耐蚀性好、低温快速磷化液的配方和配制方法。实验发现,复合添加剂用量为 0.5 g/L,磷化时间为 10~15 min,磷化温度为 20~35℃便可得到较理想的磷化效果。探讨了主要物质的作用机理。

**关键词:**低温;快速;磷化;复合添加剂

随着人们对金属加工产品的质量要求越来越高,磷化处理是不可省略的一道工序。但传统的中高温磷化处理具有能耗高、时间长等缺点,目前开发的常温或低温磷化工艺仍存在磷化膜薄、耐蚀性差、磷化时间长等问题<sup>[1~2]</sup>。本文采用正交实验法优选常温磷化液的配方和配制方法,寻找一种复合型添加剂,较好地解决了薄型磷化液的耐蚀性问题。

## 1 实验部分

### 1.1 药品与仪器

磷酸(分析纯),磷酸二氢钠(分析纯),柠檬酸(化学纯),硫酸铜(分析纯),氧化锌(分析纯),聚乙二醇 400(化学纯),烷基糖苷表面活性剂(自制),复合添加剂(自制),碱式滴定管,pH 试纸(精密试纸),电吹风,电子天平,分析天平,磁力搅拌器。

### 1.2 性能测定及溶液配制

**酸洗液配制:**按 10%(体积比)盐酸+20%(体积比)硫酸+自制表面活性剂(0.5~1.0 g/L)的比例进行混合。

**硫酸铜溶液的配制**参照 GB 5936—86 的方法;脱膜液的配制按 GB 6807—86 的方法;磷化液的总酸度、游离酸度的测量、耐硫酸铜时间、膜重等按照国标 GB 6807—86 测定。

### 1.3 磷化工艺流程及磷化液配方

**磷化工艺流程:**

二合一除油除锈→水洗→磷化→烘干或自然晾干。

**磷化液配方:**

原料名称	用量/g·L <sup>-1</sup>
氧化锌	1.8~3.5
磷酸	5~9
有机酸	0.1~0.4
磷酸氢二铵	1.5~5.5
促进剂	0.2~0.8
磷酸二氢钠	12~17
草酸	0.1~0.4
六偏磷酸钠	0.1~0.3
硫脲	0.01~0.03
复合添加剂	0.5~0.8

### 1.4 氧化锌的溶解与磷化液的配制方法

氧化锌是一种白色固体,加水后呈白色浆状物,不易溶于水;在磷酸中溶解时结为颗粒,也不易溶解。按照配方的配比,进行以下实验确定氧化锌的溶解方式和磷化液的配制方法。

**方法 I:**85%的磷酸加少量水稀释,加入氧化锌,搅拌,迅速放热,部分氧化锌粉末在溶液中结为颗粒,溶解不完全,再加入其他物质仍有不溶物。

**方法 II:**85%的磷酸中直接加入氧化锌,搅拌,迅速放热,搅拌后混合物呈糊状,静置后加水并搅拌,溶液逐渐澄清,但有部分颗粒未溶,长时间搅拌后溶解。

**方法 III:**氧化锌中加少量的水,搅拌片刻,加入 85%的磷酸,放热搅拌,有气泡放出,约 5 min 溶解,按配方量加入其他物质,磷化液澄清稳定。

由实验可知,按方法 III,氧化锌迅速溶解,且溶解完全。本磷化液就按此法配制。可能是因为加入少

<sup>①</sup> 安徽省教委自然科学基金资助项目(批准号:2000 j1 186)。

量水后,水与氧化锌部分反应生成氢氧化锌,加入磷酸后,发生中和反应,反应迅速,放出大量的热。

氧化锌是成膜溶液离子的来源之一,其含量会影响磷化膜的外观、膜重以及膜的耐蚀性。加入氧化锌使磷化膜致密,膜厚均匀。磷化液中锌离子含量过低时,磷化膜太薄,且耐蚀性不好;锌离子含量过高,磷化膜晶粒粗大,排列不整齐,膜脆,对成膜不利。

配制磷化液中其他物质时,对磷化液影响不大,因此,在溶有氧化锌的磷酸中加入水(2/3),将其他物质溶解在水中,用水(1/3)稀释至所需体积,配制成磷化液。

### 1.5 磷化液的性能指标

按配方量配制磷化液的浓缩液,磷化时可与水以1:10~15比例配制,磷化温度为20~35℃,磷化时间为5~15 min,其磷化液的性能指标见表1。

表1 磷化液的性能指标

检验项目	指 标
总酸度	25~29
pH值	2~3
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.021~1.023
耐硫酸铜时间/s	195~315
游离酸度	5.8~8.7
外观	淡绿色透明液体
磷化面积/ $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	45~60
膜重/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	2.0~3.4

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷化液有效组分的影响

根据文献[3~5]综合考虑,对磷化液性能的影响因素很多,为达到常温快速磷的效果,我们通过正交实验法确定其有效成分,并根据正交表数据配制磷化液。测定每一组实验的耐硫酸铜时间和膜重,分析正交试验数据并得出结论。将磷化液组分作为因素,并考虑磷酸和氧化锌的相互作用,共10个因素,按 $L_{27}(3^3)$ 进行正交实验,见表2。

通过正交实验和正交实验数据的分析可以得出:根据 $3^3$ 的正交实验表,第4行可安排为 $A^*B$ ,正交数据分析得出的第4列的极值较大,说明磷酸和氧化锌二者对磷化液的共同影响很大;

根据膜重所得极值,组成因素的影响顺序为: $A > D > A^*B > C > E > I > G > H > B > F$ ;

根据耐硫酸铜时间所得极值,组成因素的影响顺序为: $A > H > B > A^*B > E > C > F > G > I > D$ ;

两者综合可得:影响较大的因素有 $A > A^*B > C > E > G > I$ ,即氧化锌>氧化锌\*磷酸>磷酸二氢钠>有机酸>磷酸氢二铵>促进剂。

表2 正交实验

实验号	因 素	水 平		
		g/L	g/L	g/L
1	A 氧化锌	2	2	4
2	B 磷酸	5	8	10
3	C 磷酸二氢钠	8	10	15
4	$A^*B$			
5	D 草酸	0.1	0.2	0.4
6	E 有机酸	0.1	0.2	0.4
7	F 六偏磷酸钠	0.2	0.3	0.5
8	Ja			
9	G 磷酸氢二铵	2	3	5
10	H 硫脲	0.01	0.02	0.03
11	Jb			
12	Jc			
13	I 促进剂	0.2	0.4	0.6

根据正交实验和表2、表3的数据分析得出磷化液的最佳配方为: $A_1B_3C_3D_2E_2F_2G_2H_2I_3$ 。

### 2.2 有机添加剂的筛选

为了提高磷化液防腐性,寻找一种有机添加剂,使其参与磷化成膜,成为磷化膜的一部分来达到预期的目的,我们筛选以下有机添加剂,结果见表3。

表3 不同有机添加剂对磷化液防腐性能的影响

实验号	添加物质	耐硫酸铜时间/s
1	硫代胺基脲	195
2	3,5-二硝基苯甲酸	205
3	对硝基苯胺	185
4	邻苯二甲酸氢钾	180
5	硼酸	185
6	对羟基苯甲酸	195
7	对硝基苯甲酸	215
8	乙萘酚	185
9	植物酸盐	205
10	苯氧乙酸	185
11	甲基丙烯酸甲酯	225
12	改性淀粉	235
13	复合添加剂A(1:1)	315
14	复合添加剂B(1:2)	305

注:(1)有机添加剂的用量均为0.5 g/L;

(2)耐硫酸铜时间与膜重对磷化液耐腐蚀性的检测结果一致,故采用耐硫酸铜时间为检测标准。

## ·涂装技术及其应用·

由表3可看出:复合添加剂A和B的加入对磷化液耐腐蚀性能有明显的提高,且磷化膜的外观也较均匀、致密,综合效果较理想;植物酸盐的加入对成膜有一定的效果,但所加的植物酸钙盐,在磷化液中溶解度小,效果不太显著;甲基丙烯酸甲酯是一种有机磷化剂,对磷化成膜有利,但它为油状,浮在磷化液上层,与磷化液不能互溶;3,5-二硝基苯甲酸溶解度很小,加入后使磷化液的颜色变为黄色;聚乙二醇的加入使磷化膜均匀;淀粉在磷化液中有一定的溶解度,对磷化成膜有利,淀粉改性后与聚乙二醇400按1:1复配成复合添加剂A。

### 2.3 复合添加剂A的用量对磷化液性能的影响

复合添加剂A是一种改性淀粉,它的制备是在乙醇改性的脲醛树脂中加入一定量的水、淀粉、磷酸,然后加入聚乙二醇400进行复配,体积比为1:1。其用量对磷化液性能影响见表4。

表4 复合添加剂的用量对磷化液性能的影响

添加剂用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	耐硫酸铜时间/s	膜重/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$
0.05	245	2.22
0.1	270	2.55
0.5	315	3.25
1	285	3.29

由表3和表4可以得出:添加剂最佳浓度为0.5 g/L。添加剂用量太低,对磷化性能的影响不是太大;添加剂浓度太高,磷化液浑浊,会阻碍溶液中的离子扩散,溶液中的离子分布不均匀,对成膜不利,磷化液不稳定。总的来说,复合添加剂的加入使磷化膜均匀,致密,耐腐蚀性能提高,改善了磷化膜的外观。

### 2.4 磷化温度和磷化时间的影响

磷化液磷化温度和磷化时间对磷化效果影响较大,且呈现一定的规律,见图1和图2。

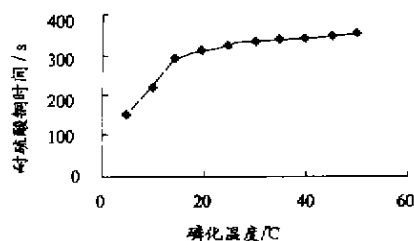


图1 磷化温度的影响

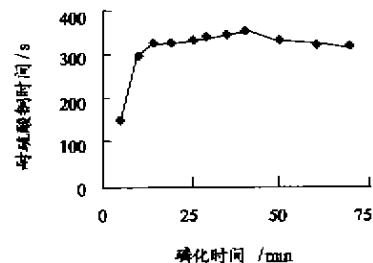


图2 磷化时间的影响

就磷化机理而言,磷酸的电离平衡,磷酸盐、磷酸一代盐的溶解平衡,都受温度的强烈影响,进而使磷化成膜受影响。温度高时会加快反应速度,缩短反应时间,但从图1可知,温度超过30℃,磷化膜的耐腐蚀性增加不明显,故在常温下可达到理想的效果。

磷化时间是一个重要的工艺条件,延长磷化时间,磷化膜的颜色由蓝色变为蓝色带彩,而且耐腐蚀性也提高,此磷化液能在较短的时间内达到良好的效果。由图2可见,磷化时间为10~15 min即可取得满意的磷化效果;磷化时间大于15 min,耐腐蚀性虽有所提高,但磷化效果的提高幅度不大。

## 3 结 语

(1) 采用正交实验法优选的配方,经合理配比制得的磷化液具有常温、快速、稳定等特点。

(2) 复合添加剂的用量以0.5 g/L为宜,磷化温度控制在20~35℃,磷化时间为5~15 min可得到较满意的磷化效果。

(3) 该磷化液具有配制工艺简单、成本低廉、磷化温度低、磷化时间短、耐腐蚀性能好等特点,具有一定的推广应用价值。

### 参考文献

- [1] 刘钰莉. 电镀与涂饰, 1998, 17(4): 44~49.
- [2] 王德松, 罗青枝. 材料保护, 1998, 31(10): 38~39.
- [3] 陈同云, 古靖鹏. 材料保护, 1995, 28(4): 8~10.
- [4] 中国专利 CN 1144278A.
- [5] 宫青疆, 崔波. 腐蚀与防护, 20(5): 238~240.

收稿日期 2000-10-14

作者地址 安徽省马鞍山市湖东路华东冶金学院化学工程系

联系电话 (0555)2486413