

低温快速磷化液配方——^① 的优选

古绪鸣,陈同云,段小霞 (华东冶金学院化学工程系,安徽马鞍山 234002)^①

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^[1~2]。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 ⁻¹
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

^① 安徽省教委自然基金资助项目(批准号:2000 j1 186)。

·涂装技术及其应用·

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/g·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/m ² ·kg ⁻¹	45~60
膜重/g·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L₂₇(3¹³)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3¹³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	J _a			
9	G 磷酸氢二铵	2	3	5
10	H 硫脲	0.01	0.02	0.03
11	J _b			
12	J _c			
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:A₁B₃C₃D₂E₂F₂G₂H₂I₃。

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	乙苯酚	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/g·L ⁻¹	耐硫酸铜时间/s	膜重/g·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。

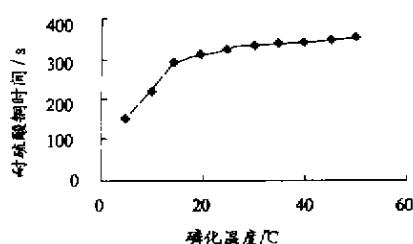


图 1 磷化温度的影响

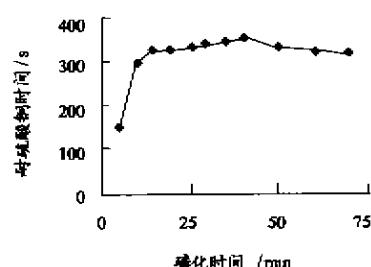


图 2 磷化时间的影响

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，但由图 1 可知，温度超过 30 ℃，磷化膜的耐蚀性增加不明显，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，具有一定推广应用价值。

参考文献

- [1] 刘娅莉. 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, 古绪鹤. 材料保护, 1995, 28(4): 8~10.
- [4] 中国专利 CN 1144278A.
- [5] 宫青稚, 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