

在短时间内完成金属表面磷化处理的温度控制研究

陈治明，何玉江
(贵州师范大学 化学与材料学院，贵州 贵阳 550001)

[摘要]由于常温磷化所需要的时间较长，在生产上严重的影响了生产进度。现采用升高温度来缩短磷化时间，使用常温磷化液配方改进而进行中温磷化，并对磷化结果进行硫酸铜溶液点滴实验、耐盐雾实验、测平均膜重的检测方法进行检验，发现在50℃时的磷化效果既可以满足生产要求，又可以解决由于常温磷化带来的时间问题。

[关键词]常温磷化；中温磷化；点滴实验；盐雾实验；平均膜重
[中图分类号]JTQ [文献标识码]A [文章编号]1007-1865(2010)12-0017-02

Research on Temperature of Control Completed Phosphated Metal Surface in a Short Time

Chen Zhiming, He Yujiang
(School of Chemistry and Material, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: Phosphating at room temperature required a long time which had affected the production schedule seriously. Elevating temperature was used to shorten the time by proceeding phosphating in medium temperature with improved phosphating liquid formula. The results were tested by these technologies: erosion of copper sulfate solution, salt spray resistant and average film measurement. It was found that the phosphating at 50℃ met requirements of production and time-saving procedure.

Keywords: phosphating; phosphating in medium temperature; bit test; salt spray test; the average film weight

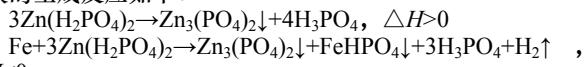
所谓磷化处理，是指将金属在含有磷酸盐的溶液中进行处理，使金属表面生成不溶性磷酸盐化学转化膜的过程。随之而形成的金属磷酸盐化学转化膜称之为磷化膜。目前，磷化工艺在我国的应用已相当广泛，涵盖汽车、军工、电器、机械等众多工业领域。当前的磷化处理，大都用作涂料的底层，以增强涂料与基材的附着力为目的，并起到辅助防腐蚀的作用，因此，钢铁的磷化现在主要用于漆前处理^[1]。

文章借鉴云南力帆骏马集团邓川汽车制造厂现有的磷化处理工艺，该工艺为：预脱脂→脱脂→水洗→除锈→水洗→表调→磷化→水洗→自然晾干。由于该工艺采用的是常温浸渍磷化，需要的时间较长，而该装配厂的生产任务日渐增长。如果继续采用常温磷化，将不能满足生产的需要。因为常温磷化处理时间一般为20 min左右，而且常温磷化的温度由外界环境温度决定。如果在冬季的话，按照常温磷化的工艺，无法进行生产，更不用说完成日渐增长的生产任务。针对这一现象，文章提出了采用常温磷化液配方来进行中温磷化处理，进而形成缩短常温磷化处理时间的新型磷化处理工艺，将常规磷化处理工艺的具体操作进行合理的改进，并对该工艺的实验结果做相关检测。

1 实验部分

1.1 磷化原理

钢铁件浸入磷化液(由Zn(H₂PO₄)₂以及一系列促进剂和络合剂及pH稳定剂组成的酸性稀水溶液，pH为1~3，溶液相对密度为1.05~1.10中，在钢铁表面形成一层不溶性磷酸盐的化学转化膜，称之为磷化膜。文章在钢铁表面进行锌系磷化，磷化膜的生成反应如下：



1.2 配方及主要成分作用

文章采用常温磷化配方为基础，对中温磷化处理工艺进行合理改进。并对常温磷化配方进行合理改进，降低磷化液里面镍、锰等重金属的含量，尽量减少对环境的污染。

改进后的磷化配方如下：氧化锌6~8 g/L；磷酸21~26 g/L；硝酸0.5~1.0 g/L；氟化钠0.4~0.6 g/L；硝酸镍0.2~0.5 g/L；硝酸锌1.5~3.0 g/L；加速剂0.2~0.5 g/L；络合剂0.6~

0.9 g/L；自来水余量。中和剂视酸度而定酸度调节：FA=0.5~1.5 TA=25~40 在该磷化配方中，氧化锌、磷酸、硝酸、硝酸镍作为主成膜剂，氟化钠作为pH稳定剂，硝酸镍作为晶格优化剂。这些试剂在磷化处理过程中，分别起到了至关重要的作用。

2 实验结果

2.1 仪器与试剂

仪器：FA1104电子天平、LYW盐雾腐蚀试验箱、01-OA型电热鼓风干燥箱、恒温水浴箱。

试剂：三乙醇胺(化学纯)、氧化锌、85%磷酸、硝酸、氟化钠、硝酸镍、硝酸锌、促进剂、络合剂、氢氧化钠、乙二胺四乙酸四钠、氯化钠、硫酸铜、碳酸钠，以上药剂均为分析纯。

试板：0.5×6×15 mm钢铁样板。

2.2 工艺流程

预脱脂→脱脂→水洗→除锈→水洗→表调→磷化→水洗→烘干。

磷化工艺的条件：

(1)游离酸度控制在0.5~1.5之间，总酸度控制在25~35之间^[2-3]。分别在15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃进行磷化处理，磷化时间为5 min。

(2)游离酸度控制在0.5~1.5之间，总酸度控制在25~35之间。在常温下(15~25℃之间)进行磷化，磷化时间分别为5 min、10 min、15 min、20 min、25 min、30 min、35 min。

2.3 磷化膜膜层性能测定

2.3.1 膜的外观评价

按照GB6807-2001《钢铁工件涂漆前磷化处理技术条件》评价，且膜层要连续、光滑、致密、无挂灰、无水印现象即为合格^[4]。

2.3.2 膜的耐蚀性

按照GB6807-2001《钢铁工件涂漆前磷化处理技术条件》检测，硫酸铜点滴法和3%NaCl溶液浸渍法进行。硫酸铜点滴3 min为合格；室温下3%NaCl溶液浸泡2 h，目视检查，以钢铁基体表面不出现锈蚀或黄色锈迹为合格。

2.3.3 平均膜重的测定

按照GB9792-1988《金属材料上的转化膜单位面积上的膜层质量的测定重量法》进行测定。

[收稿日期] 2010-09-25

[基金项目] 贵州省自然科学技术基金黔科合J字[2009]2021

[作者简介] 陈治明(1971-)，男，贵阳人，硕士，副教授，主要研究方向为化学工程。

2.3.4 膜附着力的测定

用划格法对磷化膜进行附着力的测定。在完整磷化膜的试样表面,用刀片划一道 $3\sim4\text{ cm}$ 划痕,观察划掉的磷化膜是粉末状,还是小片状或大片状,把大片定为很差,小片定为差,粉末状定为良好^[5]。

2.3.5 涂漆后耐蚀性的测定

将磷化后的样板喷涂汽车专用聚氨酯漆,按照GB1771-1991《色漆和清漆 耐中性盐雾的测定》进行盐雾试验^[6]。

2.4 实验数据及讨论

磷化液性能指标以及磷化结果检测如表1。时间对磷化膜性能的影响如表2,温度对磷化膜耐蚀性的影响如表3。

表 1 磷化液的性能指标
Tab.1 Phosphating performance

项目	外观	总酸度/点	游离酸度/点	P/(g·cm ⁻³)
性能	绿色透明液体	34	0.75	1.28

表 2 时间对磷化膜性能的影响(温度为常温)
Tab.2 The effect of time on the performance of phosphate coating

序号	时间/min	磷化膜外观	平均膜重/(g·m ⁻²)	硫酸铜点滴/s	耐 3 % NaCl 盐雾实验/min
1	5	没有上膜	-	-	-
2	10	局部上膜	-	-	-
3	15	大面积上膜, 呈灰色	3.9194	24	42
4	20	均匀连续灰色膜	4.0847	41	67
5	25	均匀连续灰色膜	4.1497	78	89
6	30	均匀连续灰色膜	4.2653	103	108
7	35	粗大连续膜, 有沉渣	4.2986	86	93

表 3 温度对磷化膜耐蚀性的影响(时间为 5 min)
Tab.3 The effect of temperature on the corrosion resistance of phosphate coatings

序号	温度/℃	磷化膜外观	平均膜重/(g·m ⁻²)	硫酸铜点滴/s	耐 3 % NaCl 盐雾实验/min
1	15	没有上膜	-	-	-
2	20	大面积无膜	-	-	-
3	25	局部上膜, 呈灰色	4.1099	19	20
4	30	大部上膜, 呈灰色	4.1440	28	37
5	35	大部上膜, 呈灰色	4.0911	43	53
6	40	均匀连续灰色膜	4.1422	62	67
7	45	均匀连续灰色膜	4.4281	73	87
8	50	均匀连续灰色膜	4.5652	92	105
9	55	均匀连续灰色膜	4.5521	106	116
10	60	粗大连续膜, 沉渣少	4.1540	96	95
11	65	粗大连续膜, 沉渣多	4.1033	91	87

由于锌系磷化膜一般比较细腻且膜层较厚,附着力处于良好级别。当温度控制在常温的时候,由于在常温下化学反应速率低,如果时间较短,则磷化膜难以形成。因此,在常温下进行磷化处理,往往需要适当的延长磷化处理时间。当时间在 20 min 以上时,可以形成均匀连续的灰色膜,然而,要使其耐蚀性达到规定标准,那必须得把时间延长在 30 min 以上^[7]。

可是,在工业生产上,如果说把时间延长在 30 min 以上,根本不能够满足生产的要求。因此,采用中温磷化是一个比较可行的办法,通过对工业生产现状的调研,如果时间控制在 5 min 左右的话,磷化膜的各项性能则比较理想。通过对于温度的控制,当温度达到 40 ℃以上时,磷化处理 5 min,可以在钢铁基体表面形成均匀连续的灰色膜,但磷化膜的性能不是很理想。而当温度在 50 ℃左右时^[8-9],磷化膜的各项性能均能达到喷涂前处理的规定标准。

3 结论

通过本实验结果的各项检测数据,当温度控制在 50±2 ℃,不仅达到了喷涂前处理的技术标准,同时也满足了工业生产要求,而且比一般的中温磷化处理工艺节约能源(一般的中温磷化处理温度在 65 ℃以上)。

通过实验,我们可以把磷化处理工艺改进为:预脱脂(50±2 ℃)→脱脂(50±2 ℃)→水洗→除锈→水洗→表调→磷化(50±2 ℃)→水洗→自然晾干。

当前磷化工艺一直都向常温磷化靠拢,可是常温磷化只能缓慢推广,因为当前的常温磷化工艺远远不能满足生产要求。

因此,中温磷化的继续使用还具有非常重要的现实意义。但是,我们相信,在同行业的各位同仁的共同的努力下,在节能减排的思想号召下,常温低能耗低污染磷化处理工艺的出现不再遥远。

参考文献

- [1]施湘芹,戈大钫.钢表面磷化膜耐蚀性能的影响因素[J].上海金属,2000,22(3): 29-33.
- [2]赵嘉莉.磷化液的简便分析方法[J].金属制品,2008,34(4): 48-50.
- [3]冯明海,耿晓菊,方亮,等.磷化液配制的公式探讨[J].材料保护,2008,41(9): 52-54.
- [4]GB/T6807-2001,钢铁工件涂漆前磷化处理技术条件[S].
- [5]GB/T9792-1988,金属材料上的转化膜单位面积上的膜层质量的测定重量法[S].
- [6]GB/T1771-1991,色漆和清漆耐中性盐雾的测定[S].
- [7]庞留洋.钢铝复合件的磷化[J].腐蚀与防护,2009,30(11): 112-115.
- [8]王建胜,陈山川,杨通.高耐蚀磷化工艺的确定[J].腐蚀与防护,2008,29(2): 103-105.
- [9]王元杭.汽车钢圈锌钙系中温磷化处理[J].腐蚀与防护,2008,(29): 106-108.

(本文文献格式: 陈治明,何玉江.在短时间内完成金属表面磷化处理的温度控制研究[J].广东化工,2010,37(12): 17-18)