

# 磷化后免水洗的钡盐改性常温锌系磷化技术研究

黎成勇<sup>1</sup>, 朱紫棠<sup>2</sup>, 刘婷琛<sup>1</sup>, 余取民<sup>1</sup>

(1. 长沙学院, 长沙 410003; 2. 湖南湘江涂料集团有限公司, 长沙 410003)

**[摘要]** Q235 钢试片在由磷酸、氧化锌、硝酸钡、钼酸铵等组成的钡盐改性锌系磷化液中常温快速磷化后, 自然干燥 3 h, 生成了连续、致密的钡改性锌系磷化膜。对膜层的形貌和组成进行了分析, 测定了磷化膜的膜质量、耐蚀性等。结果表明: 在锌系磷化液中添加硝酸钡改性, 适宜的  $\text{Ba}^{2+}$  质量浓度为 0.6 g/L, 可改善磷化膜的微观形貌和耐蚀性能; 钡盐改性锌系磷化膜连续、致密, 充满了 1~2  $\mu\text{m}$  的磷化膜晶体, 喷涂铁红环氧底漆后, 涂层附着力达 1 级。

**[关键词]** 锌系磷化; 钡盐改性; 形貌; 耐蚀性; 免水洗

**[中图分类号]** TG174.45

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)05-0096-03

## Study on Barium Modified Zinc Phosphating without Washing at Room Temperature

LI Cheng-yong<sup>1</sup>, ZHU Zi-tang<sup>2</sup>, LIU Ting-chen<sup>1</sup>, YU Qu-min<sup>1</sup>

(1. Changsha University, Changsha 410003, China;

2. Hunan Xiangjiang Paint Group Co., Ltd, Changsha 410003, China)

**[Abstract]** Steel coupon(Q235) was phosphated quickly at room temperature by the barium modified zinc-system phosphating solution which is composed of  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and so on reacted with each other. It was dried for 3h to produce dense phosphating film. The morphology and element contents of the films were analyzed. The film quality and corrosion resistance of phosphating film were determined. The results show that the morphology and corrosion resistance of phosphating film is improved by adding  $\text{Ba}^{2+}$  (0.6 g/L) in zinc phosphate solution. The phosphating film is continuous and dense, whose crystalline size is less than or equal to 1~2  $\mu\text{m}$ . Its adhesive force reaches 1st grade after spraying epoxy resin antirust of iron oxide red.

**[Key words]** zinc phosphating; barium modify; morphology; corrosion resistance; without washing

磷化是指钢铁等金属在磷酸二氢盐为主要成分的溶液中进行处理, 其表面形成一层磷酸盐转化膜(又称为磷化膜)的过程。磷化膜最广泛的用途是作为涂装底层, 以提高涂层的附着力和防腐蚀性能<sup>[1]</sup>。磷化技术已经较为成熟, 其研究主要集中在对传统技术的改进, 如研究无毒环保型磷化促进剂<sup>[2]</sup>、磷化后工件免水洗工艺<sup>[3-5]</sup>、磷化膜自修复性能<sup>[6]</sup>、酸洗缓蚀剂添加量对磷化膜耐蚀性的影响<sup>[7]</sup>, 以及开发不含镍、亚硝酸盐的常温磷化液<sup>[8]</sup>等。

文中研究不含镍、亚硝酸盐的磷化后工件免水洗的常温磷化液。工件从传统的磷化液中取出来后, 表面残存的磷化液中含有  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  及过量的盐等, 从而造成磷化后的工件表面锈蚀、挂灰, 需要水洗以清除这些残存磷化液<sup>[3-5]</sup>, 这样既消耗水

资源, 又需进行无害化处理。若磷化后工件免水洗, 这些残存磷化液可以用于形成磷化膜, 则可显著减少污染物排放, 节约资源, 提高磷化膜质量<sup>[4-5]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 磷化

选择磷酸、氧化锌为主要成膜物质, 钼酸铵为主加速剂, 使用成膜助剂控制  $\text{Fe}^{2+}$  浓度及加快成膜速度, 添加硝酸钡改变锌系磷化膜的组成和性能, 并使磷化液具备自动沉淀去除  $\text{SO}_4^{2-}$  的能力。磷化液具体组成为: 5.2~5.8 g/L 氧化锌(纯度 99.5%), 20.5~21.5 g/L 磷酸(质量分数 85%), 0.9~1.1 g/L 钼酸铵(纯度 99%), 3.0~3.2 g/L 成膜助剂, 一定量的硝酸钡。

**[收稿日期]** 2012-04-25; **[修回日期]** 2012-06-08

**[基金项目]** 长沙市科技计划项目(K070761-31); 长沙学院科技计划项目(SF080404)

**[作者简介]** 黎成勇(1973—), 男, 湖南宁远人, 博士, 副教授, 主要从事应用催化和精细化工的教学和研究。

制备磷化液时,先将已用水调成糊状的氧化锌溶于磷酸中,再加入自来水、钼酸铵、成膜助剂,溶解后,加入硝酸钡,然后加自来水至要求体积,最后用氨水调节磷化液 pH 值至 2.6~2.8。

基材为 Q235 钢板,处理流程为:常温脱脂约 20 min→水洗→常温脱脂除锈→水洗→常温(15~20 °C)磷化 6~8 min→水洗或不水洗而自然干燥 3 h。常温脱脂液配方为:JFC-1 非离子表面活性剂 10 g/L,NP-10 非离子表面活性剂 12 g/L,纯碱 15 g/L。常温脱脂除锈液配方为:硫酸 150 g/L,盐酸 250 g/L,六次甲基四胺 0.8 g/L,JFC 12 g/L<sup>[4]</sup>。

## 1.2 测试和表征

1) 磷化膜形貌及组成。用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)和 JSM-5600LV 型能谱分析仪(EDS)分别对磷化膜的微观表面形貌及组成元素进行分析。

2) 磷化膜极化曲线。采用三电极体系,将磷化试样制成暴露面 1 cm×1 cm 的工作电极,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为 Pt 片。测试装置为 CS300U/E/P 电化学测试系统,测试介质为 3%(质量分数)的 NaCl 溶液,用恒温水浴保持其温度为(25±1) °C。

3) 磷化膜耐蚀性能。在 15~25 °C 条件下,将 1000 mL 中含 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 41 g,NaCl 33 g,HCl (0.10 mol/L)13 mL 的溶液滴 1 滴到磷化膜表面,同时启动秒表,记录液滴变成淡红色的时间<sup>[8]</sup>。

4) 膜质量。配制 50 g/L 的三氧化铬溶液,将已准确称量的 300 cm<sup>2</sup> 磷化后的试片浸入(75±5) °C 的该溶液中,退膜 15 min,取出后立即用自来水冲洗,然后用蒸馏水浸洗,干燥后准确称量<sup>[1]</sup>。根据退膜前后的质量差求出单位面积的膜质量。

5) 涂层附着力。在磷化后的试片上喷涂一层厚约 25 μm 的铁红环氧底漆,干燥后按 GB1720—79《漆膜附着力测定法》,用 QFD 试验仪测定漆膜附着力。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷化膜的形貌、耐蚀性能和组成

#### 2.1.1 钡盐添加量对磷化膜形貌和耐蚀性的影响

在未添加钡盐和添加硝酸钡(以 Ba<sup>2+</sup> 计算质量浓度)为 0.3,0.6,0.9,1.2 g/L 的磷化液中制备磷化膜,其 SEM 形貌见图 1。从图 1 可知,在锌系磷化液中添加硝酸钡,可改善磷化膜的微观形貌。钡盐改性磷化膜结晶组织致密,且随着磷化液中硝酸钡浓度的增大,放大 3000 倍观察时可见磷化膜晶体的密度先增大、后减小,当磷化液中 Ba<sup>2+</sup> 质量浓度为 0.6 g/L 时,磷化

膜连续、致密,充满了 1~2 μm 大小的磷化膜晶体,微观形貌较好。

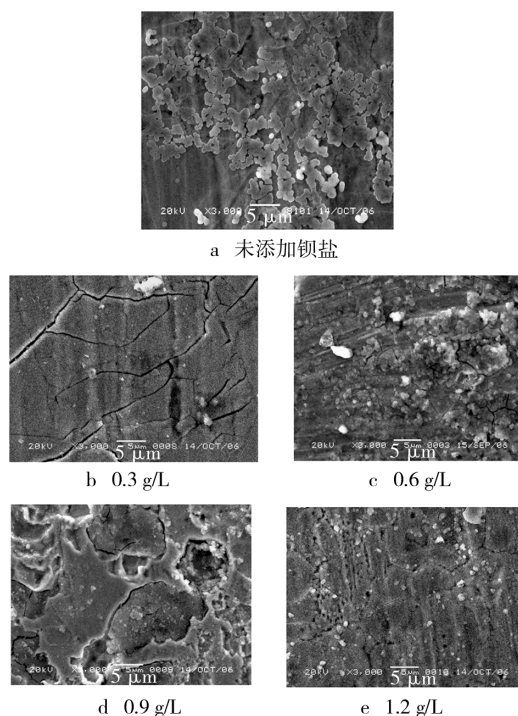


图 1 不同硝酸钡浓度下锌系磷化膜的 SEM 形貌

Fig. 1 The SEM morphologies of the zinc-phosphating films formed in the baths with different barium nitrate mass concentration

硝酸钡改善磷化膜性能的能力与其浓度有关,如图 2 所示。当磷化液中 Ba<sup>2+</sup> 质量浓度小于 0.6 g/L,磷化膜耐蚀时间随硝酸钡用量的增加而延长;磷化液中 Ba<sup>2+</sup> 质量浓度为 0.6 g/L 时,磷化膜的耐蚀性最高;Ba<sup>2+</sup> 质量浓度大于 0.6 g/L 时,磷化膜耐蚀时间随硝酸钡用量的增加而缩短。

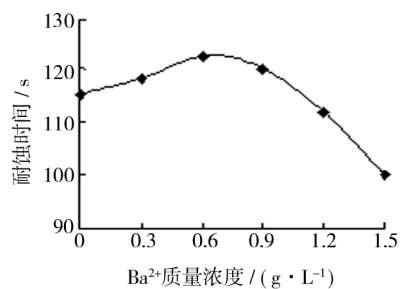


图 2 Ba<sup>2+</sup> 浓度与磷化膜耐蚀时间的关系

Fig. 2 The relation between Ba<sup>2+</sup> content and corrosion resistance time of phosphating films

因此,在磷化后免水洗的常温锌系磷化液中添加钡盐改性,可改善磷化膜的微观形貌和耐蚀性能,所添加的硝酸钡适宜量为 Ba<sup>2+</sup> 质量浓度约 0.6 g/L。

#### 2.1.2 水洗的影响

磷化膜的耐蚀性能、底漆附着力与磷化膜的微观形貌密切相关。在含 Ba<sup>2+</sup> 0.6 g/L 的钡盐改性锌系

磷化液中常温磷化 7 min, 生成的彩色磷化膜连续、致密。磷化后的试片未水洗时, 磷化膜膜质量  $\geq 1.0 \text{ g/m}^2$ , 耐蚀时间  $\geq 112 \text{ s}$ , 喷涂铁红环氧底漆后的涂层附着力为 1 级; 磷化后的试片水洗后, 磷化膜膜质量  $0.5 \sim 0.6 \text{ g/m}^2$ , 耐蚀时间  $56 \sim 78 \text{ s}$ , 喷涂铁红环氧底漆后的涂层附着力为 1~2 级。可见, 免水洗钡盐改性锌系磷化膜的耐蚀时间、膜重、作为涂层底层时的底漆附着力明显优于水洗的钡盐改性锌系磷化膜。

试片在含  $\text{Ba}^{2+} 0.6 \text{ g/L}$  的磷化液中磷化 7 min 后, 立即水洗, 所得磷化膜见图 3。可见膜表面平整, 膜晶体较细小, 放大 3000 倍观察时能看到磷化膜晶体颗粒很少, 缺乏粗糙度, 作为涂层底时可能会影响涂层的附着力。而试片磷化后未水洗而直接自然干燥的磷化膜(见图 1c), 由于试片从磷化液中取出后, 表面残存的磷化液继续成膜, 膜晶体长大, 磷化膜连续、致密, 充满了  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  大小的磷化膜晶体, 较厚且具有较好的粗糙度, 因此作为涂层的底层时可提高涂层附着力。

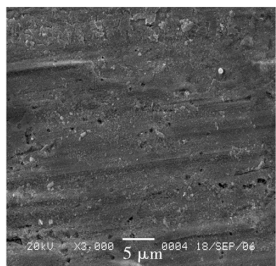


图 3 磷化后水洗的磷化膜 SEM 形貌

Fig. 3 The SEM of phosphating film after washing

### 2.1.3 磷化膜的组成

在含  $\text{Ba}^{2+} 0.6 \text{ g/L}$  的磷化液中生成的免水洗磷化膜, 其 EDS 谱图见图 4。由图 4 可知, 除 Fe 元素(钢铁表面 Fe 产生影响)外, 含 P 元素较多, 其次是 Zn 元素, Mo 和 Ba 元素较少, 说明钡盐改性免水洗磷化膜主要由  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  及  $\text{Ba}^{2+}$  的磷酸盐组成。

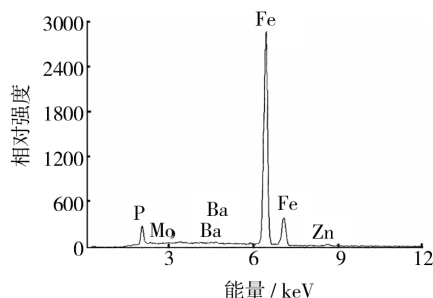


图 4 免水洗磷化膜的 EDS 谱图

Fig. 4 The EDS of phosphating film without washing

## 2.2 阳极极化曲线

图 5 是试片在含  $0.6 \text{ g/L Ba}^{2+}$  的磷化液中和在不含钡盐的磷化液中磷化, 所得磷化膜的阳极极化曲线。钡盐改性磷化后免水洗的磷化膜的阳极极化曲线, 较

未被钡盐改性的磷化膜明显正移, 自腐蚀电位明显正移。因此, 钢材在钡盐改性磷化液中磷化后, 耐蚀性明显提高。

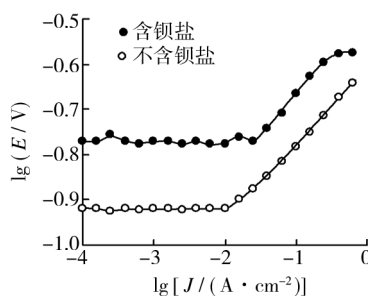
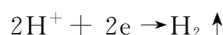
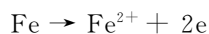


图 5 磷化膜的阳极极化曲线

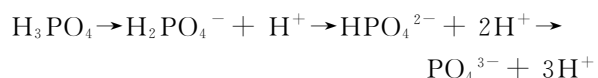
Fig. 5 The anodic polarization curves for the phosphating films

## 2.3 成膜机理探讨

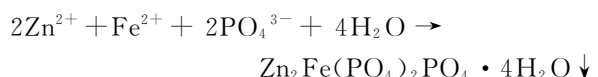
钢铁浸入磷化液后, 表面形成了许多微阳极区和微阴极区。在微阳极区发生金属溶解; 同时溶液中的氢离子在微阴极区获得电子, 析出氢气, 使微阴极区附近的 pH 值升高, 可溶性的磷酸二氢盐与溶解下来的或在溶液中的阳离子形成不溶性磷酸盐, 沉积在金属表面形成磷化膜。因此, 在磷化液中, 钢铁表面的微阳极区发生如下溶解反应:



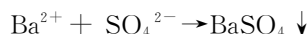
反应导致界面  $\text{Fe}^{2+}$  迅速富集,  $[\text{H}^+]$  下降, 使界面 pH 值升高, 促使  $\text{H}_3\text{PO}_4$  各级电离平衡向右移动:



当金属表面溶解出的  $\text{PO}_4^{3-}$  与溶液中(金属界面)的金属离子(如  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  等)达到溶度积常数时, 就会形成磷酸盐沉淀, 如:



沉淀的磷酸盐形成磷化晶核, 晶核生长成为磷化晶粒, 无数个晶粒紧密结合成为宏观磷化膜。磷化液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  会被吸附在磷化膜内部, 影响磷化膜的耐蚀性能和使用寿命, 在磷化液中加入硝酸钡, 可以除去  $\text{SO}_4^{2-}$ :



相对于传统磷化工艺中除去  $\text{SO}_4^{2-}$  的水洗方法, 在锌系磷化液中添加硝酸钡的方法, 工艺更简单, 且更为有效。

## 3 结论

将硝酸钡添加到由  $5.2 \sim 5.8 \text{ g/L}$  氧化锌、 $20.5 \sim$   
(下转第 123 页)

- [16] XIE X Y, GUO H B, GONG S K. Thermal Cycling Behavior and Failure Mechanism of  $\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ /YSZ Thermal Barrier Coatings Exposed to Gas Flame[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(17/18): 4291—4298.
- [17] XU Z H, HE L M, MU R D, et al. Double-ceramic-layer Thermal Barrier Coatings of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /YSZ Deposited by Electron Beam-Physical Vapor Deposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 473: 509—515.
- [18] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal Barrier Coatings for Gas-turbine Engine Applications[J]. Science, 2002, 296(280): 280—284.
- [19] LIMARGA A M, VABEN R, CLARKE D R. Stress Distributions in Plasma-sprayed Thermal Barrier Coatings under Thermal Cycling in a Temperature Gradient[J]. Journal of Applied Mechanics, 2011, 78: 1—5.
- [20] STRANGMAN T, RAYBOULD D, JAMEEL A, et al. Damage Mechanisms, Life Prediction, and Development of EB-PVD Thermal Barrier Coatings for Turbine Airfoils[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202: 658—664.
- [21] MADHWAL M, JORDAN E H, GELL M. Failure Mechanisms of Dense Vertically-cracked Thermal Barrier Coatings[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 384: 151—161.
- [22] HASS D D, SLIFKA A J, WADLEY H N G. Low Thermal Conductivity Vapor Deposited Zirconia Microstructures[J]. Acta Materialia, 2001, 49: 973—983.
- [23] FEUERSTEIN A, KNAPP J, TAYLOR T, et al. Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EB-PVD: a Review[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(2): 199—213.
- [24] GUO H B, VABEN R, STÖVER D. Atmospheric Plasma Sprayed Thick Thermal Barrier Coatings with High Segmentation Crack Density[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 186: 353—363.
- [25] GUO H B, KURODA S, MURAKAMI H. Microstructures and Properties of Plasma Sprayed Segmented Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(4): 1432—1439.
- [26] NIESSEN K, GINDRAT M, REFKE A. Vapor Phase Deposition Using Plasma Spray-PVD[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1/2): 502—509.
- [27] NIESSEN K, GINDRAT M. Plasma Spray-PVD: a New Thermal Spray Process to Deposit out of the Vapor Phase[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(4): 736—743.
- [28] 张红松, 魏媛, 陈晓鸽. 等离子喷涂  $\text{ZrO}_2$  纳米热障涂层及热导率[J]. 河南工程学院学报, 2008, 20(1): 40—43.
- [29] XIE L D, MA X Q, JORDAN E H, et al. Deposition of Thermal Barrier Coatings Using the Solution Precursor Plasma Spray Process[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 1639—1646.
- [30] XIE L D, MA X Q, JORDAN E H, et al. Identification of Coating Deposition Mechanisms in the Solution-Precursor Plasma-Spray Process Using Model Spray Experiments[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 362: 204—212.
- [31] BRINLEY E, BABU K S, SEAL S. The Solution Precursor Plasma Spray Processing of Nanomaterials[J]. JOM, 2007: 54—59.
- [32] HASS D D, WADLEY H N G. Gas Jet Assisted Vapor Deposition of Yttria Stabilized Zirconia[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2009, 27(2): 404—414.
- [33] HASS D D. Thermal Barrier Coatings Via Directed Vapor Deposition[D]. Charlottesville: University of Virginia, 2001.
- [34] ZHAO H B, YU Z, WADLEY H N G. The Influence of Coating Compliance on the Delamination of Thermal Barrier Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 2432—2441.

(上接第 98 页)

21.5 g/L 磷酸、0.9~1.1 g/L 钼酸铵及 3.0~3.2 g/L 成膜助剂组成的锌系磷化液中改性,适宜的  $\text{Ba}^{2+}$  质量浓度为 0.6 g/L。Q235 钢工件常温下浸渍 7 min 左右,可获得彩色钡改性锌系磷化膜。磷化后免水洗的彩色磷化膜微观形貌较好,主要由  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  及  $\text{Ba}^{2+}$  的磷酸盐组成,膜连续、致密,充满了 1~2  $\mu\text{m}$  大小的磷化膜晶体,膜较厚,耐蚀性较好,且喷涂铁红环氧底漆后附着力呈 1 级。

#### [参 考 文 献]

- [1] 黎成勇,余取民,刘琳琪. 清洁型铁系磷化膜的常温制备与表征[J]. 表面技术, 2010, 39(2): 67—69.
- [2] 李红玲,张圣麟,杨玉萍. 环保型磷化促进剂的研究进展[J]. 表面技术, 2010, 39(2): 87—89.
- [3] 余取民,刘琳琪,杨建. 钡盐改性清洁型常温锌锰系磷化液[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(9): 712—714.
- [4] 余取民,廖兴盛,黎成勇,等. 免水洗钡盐改性常温复合磷化液研究[J]. 材料保护, 2010, 43(11): 47—49.
- [5] 黄永平,余取民,李荣喜,等. 清洁型常温复合磷化液研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2010, 32(1): 74—78.
- [6] 林碧兰,卢锦堂,孔纲. 几种改进磷化膜耐蚀性对比和自修复性初探[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 37—40.
- [7] 许斌,刘春明,郝建军,等. 酸洗缓蚀剂对冷轧钢板磷化处理的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 48—50.
- [8] WJ 2607—2003, 兵器产品表面化学处理与电化学氧化处理膜层通用规范[S].