

钢铁磷化膜的抗腐蚀性 与磷化条件的研究

郭群先 刘镇琨

(化工系)

提 要

本文研究了钢铁的磷化条件,磷化膜的抗腐蚀性与磷化条件的关系,实验发现,磷化过程中加入酒石酸氢钾。既可调整磷化液的酸度,又能控制沉淀反应速度,改善晶体结构,提高磷化膜的抗腐蚀性能。

关键词: 磷化, 磷化膜, 抗腐蚀性, 酸度比, 酒石酸氢钾。

一、前 言

钢铁工件用含有锌、锰、铁的磷酸二氢盐溶液处理,经过化学转化,在其表面形成一层难溶于水的磷酸盐薄膜,这个过程叫“磷化”,所形成的膜,称为磷化膜。

磷化膜的外观呈灰色或暗灰色,其化学组成为: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ [1]。磷化膜的厚度一般为5至15微米,决定于磷化过程中磷化液的成分及磷化工艺条件、磷化膜系多孔隙晶体结构,它的形成可使金属表面的某些物理、化学和机械性能得到改善,可使其抗腐蚀性、耐摩擦性、以及绝缘、润滑等性能有明显的提高。磷化膜广泛用作机械另件的防锈保护,在国防工业上,也常用作武器的防锈保护层。

钢铁的磷化处理是经典的方法,这种传统的工艺其最大的优点是设备简单,操作方便,生产效率高,成本较低,它的缺点是磷化条件不易掌握,尤其磷化过程中溶液的化学组成和酸度变化规律不易调整和控制,在生产中给操作人员带来麻烦和困难,影响磷化膜的质量。以上问题长久以来是大家所公认的,虽然如此,但至今问题未能得到很好的解决,为了解决磷化过程中存在的问题,我们在参考了国内外文献资料的基础上,作了一些研究工作。我们以军械钢铁另件为研究样品,根据武器防锈蚀的要求,详细的研究了各种类型的磷化膜的制取方法,系统的试验了磷化条件(磷化温度、酸度、时间、前后处理方法等)对磷化膜抗腐蚀性的影响,解决了磷化过程中存在的一些问题,找出了较为理想的磷化工艺条件,对武器的防锈保护,具有一定的实际意义和应用价值。

二、实验结果和讨论

1. 磷化温度对磷化膜抗腐蚀性的影响。

磷化液配方 [2]: 称取磷酸锰铁盐40克,(此盐又称马日夫盐,由 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和游离 H_3PO_4 所组成)和硝酸锌50克,加蒸馏水溶解,用磷酸或

本文1988年3月2日收到

酒石酸氢钾调整酸度,最后控制溶液体积为一升(实验中若需大量的磷化液,可照此比例配制后,放置备用)。

取以上配好的磷化液(等量)数份;放入磷化容器,在恒温装置中加热至所需的各种不同的温度,然后放入质量、规格大小相同的另件,磷化15分钟后,取出,用自来水冲洗并晾干后(不经任何处理),直接用酸性 $CuSO_4$ 溶液点滴法进行抗蚀性检验(当液斑开始出现微红色时,表示开始腐蚀,记录时间 t)实验结果如表1、表2和图1所示。

表1. 配方A: 游离酸度10点*, 总酸度55点。

磷化温度(°C)	18	50	60	70	80	88	90	63	100
$CuSO_4$ 溶液 点滴时间(秒)	2	14	20	60	100	100	80	75	15

* “点”是磷化液酸度的一种表示方法:取10毫升磷化液,用0.1N NaOH标准溶液滴定,酚酞作指示剂,所需0.1N NaOH的毫升数,便是磷化液总酸度的点数,若用甲基橙作指示剂,滴定所消耗的0.1N NaOH毫升数,则是磷化液游离酸度的点数。

表2. 配方B: 游离酸度13点, 总酸度50点

磷化温度(°C)	13	30	45	60	80	88	93	101
$CuSO_4$ 溶液 点滴时间(秒)	3	3	18	40	100	120	110	30

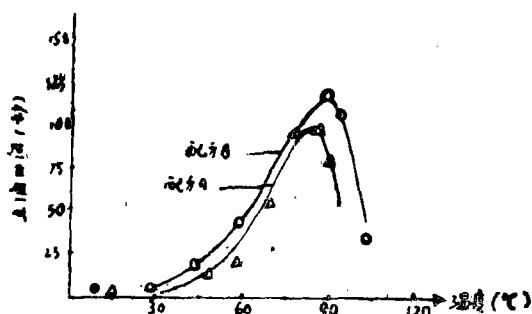


图1 磷化温度与硫酸铜点滴时间的关系

(3). 磷化过程中,温度不宜波动,否则,所制得磷化膜的抗腐蚀性不好,我们曾将恒温下制得的磷化膜与温度波动的情况下(温度变化 $5^{\circ}C$)制得的磷化膜进行抗腐蚀性比较,实验结果发现温度波动下制得的磷化膜抗腐蚀差,二者相差在一倍以上。

2. 磷化液酸度对磷化膜抗腐蚀性的影响:

称取磷酸锰铁盐和硝酸锌,按以上方法配制磷化液,用酒石酸氢钾调整至所需酸度后,加热至 $85^{\circ}C$ 左右,放入另件,磷化15分钟,取出用自来水冲洗并晾干后,不经任何处理,直接用 $CuSO_4$ 溶液点滴法进行抗腐蚀性检验,实验结果如表3所示

从以上实验结果可得如下规律:

(1). 磷化温度对磷化膜的抗腐蚀性影响很大,温度过高过低均不好,各种组成的磷化液,都有一个最佳温度范围,以上磷化液的最佳温度均在 $85\sim 90$ 之间。

(2). 酸度不同的磷化液,其最佳温度范围也不同,并且游离酸度和总酸度之比要求一定的范围内,否则不易磷化,即使能磷化成膜,其抗腐蚀性也很差。

表 3. 磷化液的酸度与磷化膜抗腐蚀性的关系

游离酸度 (点)	10.6	10.8	10.8	10.9	10.9	11.0	11.2
总酸度 (点)	54.6	57.0	61.0	64.0	68.4	67.0	74.0
总酸度与游离酸度比值	5.2 : 1	5.3 : 1	5.6 : 1	5.9 : 1	6.3 : 1	6.0 : 1	6.6 : 1
$C_{12}SO_4$ 溶液点滴时间 (秒)	63	58	120	302	365	481	243

由表 3 实验结果可见,磷化液的酸度与形成磷化膜的抗腐蚀性有密切的关系,磷化时不但要求控制适当的游离酸度,而且还要控制总酸度和游离酸度的比值在适宜的范围内。如大家所知,磷化过程中磷化液酸度的变化,反映了磷化液化学组成的改变,游离酸度和总酸度的量是互相制约的,要想单独改变游离酸的含量,而总酸度不变化,或者相反,则是不可能的。因此,在调整过程中,往往其中一种达到了要求,而另一种则又不合格,所以调整起来非常麻烦,而这又是操作中的关键,是生产中存在的问题。我们通过大量实验,发现用酒石酸氢钾晶体去调整酸度,比现用的方法大有改进,可以方便的去控制实验所需要的游离酸度和酸度比。并且添加酒石酸后,磷化膜的抗腐蚀性也有较大的提高,实验结果见表 4 和表 5。

表 4. 磷化液用 H_3PO_4 和 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及蒸馏水调整酸度

游离酸度 (点)	10.4	11.0	11.6	12.0	12.4	13.6
总酸度 (点)	50.2	55.0	60.0	58.0	64.6	66.6
$C_{12}SO_4$ 溶液 点滴时间 (秒)	60	46	90	90	49	120

表 5. 磷化液用酒石酸氢钾调整酸度

游离酸度 (点)	8.0	10.0	11.0	10.8	13.0	13.6
总酸度 (点)	50.1	55.2	53.0	61.0	56.6	57.4
$C_{12}SO_4$ 溶液点滴时间 (秒)	106	120	135	120	105	140

对比表 4 和表 5 实验结果,显见用酒石酸氢钾调整磷化液酸度,所得磷化膜的抗腐蚀性有很大提高,同时避免了在磷化过程中出现白色磷酸盐沉淀。我们认为,这是由于酒石酸是一个络合剂,它可以与 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 F_2 的离子形成可溶性络合物,从而把它们掩蔽起来,在磷化过程中, Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 及 F_2 的离子是均匀的从络合物中释放出来,避免了过饱和现象,控制了结晶速度,改善了晶体结构,所以使磷化膜的抗腐蚀性有很大提高。

3. 磷化时间与磷化膜抗腐蚀性的关系

磷化时间 (分)	2	4	8	11	14	17	20	25
$C_{12}SO_4$ 溶液点滴时间 (秒)	19	40	120	150	130	150	140	151

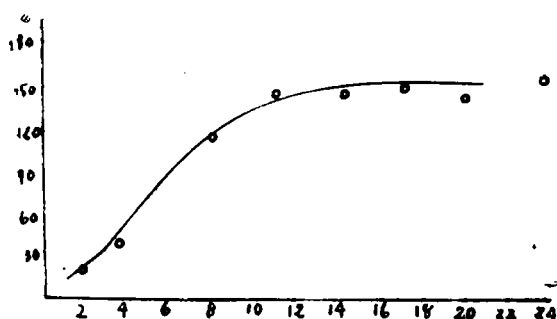


图2 磷化时间与硫酸铜点滴时间的关系

实验结果表明,磷化10分钟,所得磷化膜的抗腐蚀性已接近最高点(增加缓慢),20分钟以后,随着磷化时间的延长,抗腐蚀时间增加不多,为提高生产效率,所以磷化时间控制在8至15分钟即可。实验结果与文献2结果相同^[3]

4. 其它因素对磷化膜抗腐蚀性的影响

(1). 磷化前的予处理

钢铁工件磷化前必须进行除油、除锈、磨光等予处理,如果处理不净或表面不光滑即进行磷化,则所得磷化膜耐腐蚀性很差,我们通过实验发现,除油后的工件,如果锈蚀不严重,只要用不同型号的砂纸擦净之后,再用干布擦一下,即可迅速放入磷化液中磷化,而不需酸洗、水洗等操作,这样效果更好一些。

(2). 磷化膜的后除理

磷化膜是一种多孔性的膜,为了提高其抗蚀能力,常需采用钝化或皂化等后处理,我们把制得的磷化膜用 $K_2Cr_2O_7$ 溶液处理,提高抗蚀性约5倍,如再经浸油,则提高更多,关于这方面的实验结果,与现有技术资料记载的相近似^[4]。

(3)、钢铁另件本身的因素

对于不同材质的钢铁另件,即使采用完全相同的磷化条件,形成磷化膜的抗腐蚀性也有很大差别,另外,对同一另件的不同部位,磷化后,其磷化膜的抗腐蚀性也有显著差异。一般来讲,平面部分要比边角处耐腐蚀性好得多(如平面部分用 $CaSO_4$ 溶液点滴法检验,3分钟开始腐蚀,而边角处1分钟就开始腐蚀)关于这方面存在的问题和解决办法,有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] J.C.Scully. The Fundamentals of Corrosion. 2nd Edition. p163-164(1975)
- [2] 机械工程手册、电机工程手册 编辑委员会编
《机械工程手册》第45篇 材料保护 第五章 化学转化膜 45(42-44页)
- [3] 周谟银 《腐蚀与防护》4.23.(1978).
- [4] 《表面处理》编辑组编 《表面处理》 国防工业出版社 101-102页(1973)

STUDIES ON THE RELATIONSHIP BETWEEN THE PHOSPHATING PROCESSES AND THE CORROSION RESISTANCE OF PHOSPHATE FILM OF IRON AND STEEL

Guo Qunxian Liu ZhenKun

(Department of chemical Engineering)

Abstract

The phosphating processes, and the relationship between the phosphating processes and the corrosion resistance of iron and steel were studied.

The experimental results showed that the acidity of phosphating solution can be adjusted and the deposition rate can be controlled if the tartarus is added to the phosphating solution. The crystal structure and the corrosion resistance were also much improved by such process as mentioned above.

Keywords: phosphating, phosphating film, Corrosion resistance, ratio of total acid to free acid, tartarus.