

# 拉丝磷化膜厚的影响因素研究

侯彬,周永璋,丁毅,陈步荣

(南京工业大学材料学院金属表面科学与工程系,江苏南京 210009)

[摘要] 通过对影响拉丝减摩磷化膜膜厚的各种因素的试验分析,确定了硝酸镍、添加剂 A 和稳定剂 EDTA 的最佳用量以及总酸度、游离酸度、酸比、温度的最佳工艺范围。

[关键词] 拉丝磷化;膜厚;添加剂;总酸度;游离酸度

[中图分类号] V261.93

[文献标识码] B

[文章编号] 1001-1560(2003)03-0047-02

在金属表面处理领域里,磷化处理是一种十分重要的表面处理方法。在涂装行业中,磷化处理是当前应用最广泛和最有效的一种涂装前处理方法,它能成倍地提高涂层的附着力和耐蚀性能。除此之外,冷塑性加工行业中也常常需要对线材、管材等进行表面处理。经过磷化处理后,可大大提高加工速度、延长模具寿命、提高产品成品率<sup>[1]</sup>。

本文研制了一种拉丝减摩磷化液配方,主要运用于冷塑性加工行业。磷化膜具有润滑作用,有助于冷加工成型,相比涂装行业磷化而言,该磷化膜晶粒比较大、膜层厚,一般厚度在 10 g/m<sup>2</sup> 以上。工业上要求 5 min 左右完成磷化,温度为 70~80。考察了添加剂 A、硝酸镍和稳定剂 EDTA 以及酸度、酸比、温度对磷化膜厚的影响,从而获得一种成膜快、结晶均匀、膜层厚、磷化液较稳定而且成渣较少的中温锌系磷化新工艺。

## 1 试验

(1) 基础配方 试验选取的基础配方如下:氧化锌(工业级) 3.6 g/L,磷酸(工业级) 13.7 g/L,硝酸锌(工业级) 12 g/L。

(2) 工艺流程 打磨 化学除油 热水洗 冷水洗 表调 磷化 冷水洗 热水洗 烘干。

(3) 膜重的测定<sup>[2]</sup> 试片磷化后,经水洗、干燥、放冷,称重为 W<sub>1</sub>g。然后将试片浸到脱膜液中褪去磷化膜,再水洗、干燥、放冷,称重为 W<sub>2</sub>g,则:

$$\text{膜重} = (W_1 - W_2) / A \quad (A \text{ 为试片表面积, m}^2)$$

## 2 结果及讨论

### 2.1 硝酸镍含量对膜厚的影响

固定基础配方前提下,改变硝酸镍的添加量,75 下磷化 5 min,测定磷化膜膜重,结果见图 1。

从图 1 可知,硝酸镍的最佳用量为 0.16 g/L,磷化膜厚度开始随其量的增加而增加,达到最大值后又反而下降。可以解释为: Ni<sup>2+</sup> 得到电子被还原,析出单质 Ni,其电极电位较正,作为小阴极加速了阳极反应,提高了磷化速度。当其添加量达最大值

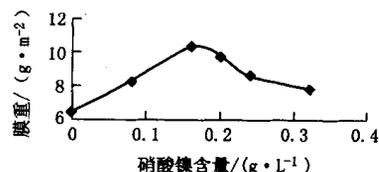


图 1 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 含量对膜厚的影响

Fig. 1 Effects of the dosage of Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> on the thickness of phosphating film

时,析出过多金属单质而覆盖了基体金属,阻止了磷化反应的进行<sup>[3]</sup>。

### 2.2 添加剂 A 对磷化膜膜厚的影响

固定基础配方前提下,改变添加剂 A 的添加量,75 下磷化 5 min,测定磷化膜膜重,结果见图 2。

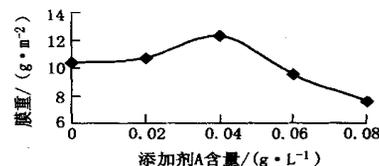


图 2 添加剂 A 含量对膜厚的影响

Fig. 2 Effects of the dosage of additive A on the thickness of phosphating film

从图 2 可知,当添加剂 A 的用量为 0.04 g/L 时,磷化膜膜厚达到最大值。可以解释为:A 的阳离子得到电子被还原成单质,该单质电位较正,相对基体金属而言起到了小阴极的作用,促进了阳极反应的进行,使磷化速度加快。同时,A 的阳离子也有一定的还原性,能将 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 还原成 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,而 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 对磷化反应也有促进作用。当添加剂 A 含量过高时,将会阻碍基体金属的溶解,降低磷化速度,影响磷化膜的生成<sup>[4]</sup>。

### 2.3 稳定剂 EDTA 对膜厚的影响

由于中温锌系磷化液本身存在不足,即磷化液不够稳定,沉渣较多。为了有效地控制沉渣,必须加入一定量的稳定剂 EDTA,EDTA 能与基体金属溶解产生 Fe<sup>2+</sup> 形成稳定的螯合物,以减少磷

[收稿日期] 2003-04-01

化渣的产生和工件上的挂灰<sup>[4]</sup>。

在基础配方下,加入不同量的稳定剂 EDTA,75 下磷化 5 min,膜重测定结果见图 3。

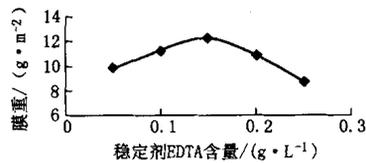


图3 稳定剂 EDTA 含量对膜厚的影响

Fig. 3 Effects of the dosage of stabilizer EDTA on the thickness of phosphating film

从图 3 可知,磷化膜在稳定剂 EDTA 的用量为 0.15 g/L 时,膜厚达最大值。随着 EDTA 量的继续增大,膜厚逐渐下降。可以解释为:当稳定剂 EDTA 含量过高时,将会延长磷化反应时间,影响磷化膜的生长,甚至不能形成完整的磷化膜。同时,在试验过程中发现,沉渣量随着稳定剂 EDTA 量的增加而明显减少。

#### 2.4 总酸度对膜厚的影响

在酸比恒定的前提下,取不同总酸值的磷化工作液(基础配方加入上述添加剂 A、硝酸镍、稳定剂 EDTA 的最佳用量),75 下磷化 5 min,膜重测定结果见图 4。

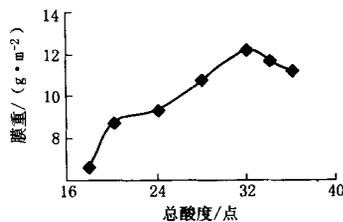


图4 总酸度对膜厚的影响

Fig. 4 Effects of total acidity on the thickness of phosphating film

由图 4 可知,膜厚随总酸的增加而增大,达到最大值后,总酸继续升高,膜厚则逐渐下降。可以解释为:提高总酸度能加速磷化反应,磷化膜增厚。但是总酸过高,通常膜层变薄;总酸过低,磷化速度慢,影响成膜。鉴于冷加工行业中磷化膜膜厚不低于 10 g/m<sup>2</sup>,总酸度应控制在 26~36 点范围内较为适宜。

#### 2.5 游离酸度和酸比对膜厚的影响

取上述磷化工作液(同 2.4),测定总酸为 32 点,游离酸为 4.5 点,酸比为 1.0/7.1。利用 10%NaCO<sub>3</sub> 溶液调整游离酸,控制调整前后总酸基本恒定,75 下磷化 5 min,膜重测定结果见图 5。

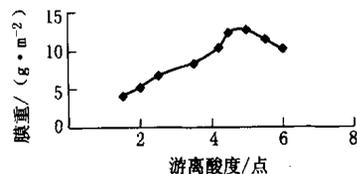


图5 游离酸度对膜厚的影响

Fig. 5 Effects of free acidity on the thickness of phosphating film

从图 5 可知,随游离酸度的升高,磷化膜膜重先是增加,然后降低。游离酸过高,磷化速度慢,膜层不连续、结晶粗大、疏松、泛

黄;游离酸过低,易降低磷化槽液的稳定性,造成额外沉渣生成,使磷化膜形成困难,表面产生浮粉<sup>[5]</sup>。综合考虑,游离酸控制在 4~6 点为宜。

当酸比较小时,膜厚随酸比的增大而增加,达到最高值后,酸比继续增大,膜厚反而逐渐降低,见图 6。这是因为酸比过大时,磷化膜的生成受到了抑制,甚至不能成膜。综合考虑,酸比控制在 5.5~7.5 之间比较合适。

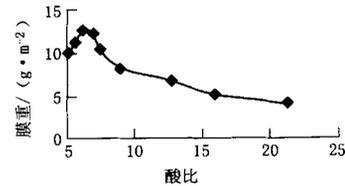


图6 酸比对膜厚的影响

Fig. 6 Effects of the ratio of acidity on the thickness of phosphating film

#### 2.6 温度对膜厚的影响

由磷化机理可知,提高温度有利于磷化反应的进行<sup>[6]</sup>。取上述磷化工作液(同 2.4),调节酸度值,使其在工作范围内、不同温度下,磷化 5 min,膜重测定结果见图 7。从图 7 可知,磷化膜随温度升高而增厚,这与理论是相符合的。但考虑到磷化工作液的稳定性,温度不宜过高,一般控制在 70~80 左右。

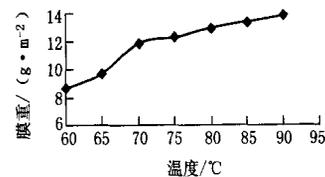


图7 温度对膜厚的影响

Fig. 7 Effects of temperature on the thickness of phosphating film

### 3 结论

通过试验和讨论得到拉丝减摩磷化工艺的最佳工艺条件为:氧化锌(工业级)3.6 g/L,磷酸(工业级)13.7 g/L,硝酸锌(工业级)12 g/L,硝酸镍(化学纯)0.16 g/L,添加剂 A(化学纯)0.04 g/L,稳定剂 EDTA(化学纯)0.15 g/L,游离酸度 4~6 点,总酸度 26~36 点,酸比 5.5~7.5,温度 70~80。

#### [参考文献]

- [1] 章葆澄. 电镀工艺学[M]. 北京:北京航空学院出版社, 1987.
- [2] 方景礼. 高耐蚀性中温锌钙系磷化剂的研究[J]. 材料保护, 1991, 24(8):9.
- [3] 曾华梁. 电解与转化膜[M]. 北京:轻工业出版社, 1987.
- [4] 杨建华. 铸铁活塞环中温黑色磷化工艺[J]. 材料保护, 1996, 24(4):16.
- [5] 伍泽涌. 新型涂装前处理应用手册[M]. 成都:四川科学技术出版社, 1998.
- [6] 汪泉发. 国内外磷化处理技术概况[J]. 腐蚀与防护, 1993, 14(2): 61.

[责任编辑:詹小玲]