

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.10.016

磷化膜白斑缺陷分析

蔡宁*, 姚士聪, 龙袁, 郝玉林, 李学涛, 曹建平

(首钢集团有限公司技术研究院, 北京 100043)

摘要: 磷化处理是钢铁材料防腐前处理的重要工序, 磷化处理不当导致的磷化膜缺陷严重影响后续的电泳、喷漆等处理过程, 最终会造成整体材料的外观质量、耐腐蚀性能不合格。为了提高磷化膜质量, 采用扫描电镜、能谱仪、辉光放电原子发射光谱等系统分析了磷化生产线中常出现的磷化膜白斑缺陷。结果发现: 白斑位置磷化膜异常薄且平整, 对光线的反射率提高, 外观上表现比正常位置亮, 体现为白斑缺陷。去除磷化膜后, 通过对镀层表面形貌的对比分析揭示了白斑缺陷产生的原因。

关键词: 磷化膜; 白斑缺陷; 扫描电镜; 能谱; 辉光放电原子发射光谱法

中图分类号: TQ639.8 **文献标识码:** A

Analysis of White Spot Defect on Phosphating Films

CAI Ning*, YAO Shicong, LONG Yuan, HAO Yulin, LI Xuetao, CAO Jianping

(Shougang Group Research Institute of Technology, Beijing 100043, China)

Abstract: Phosphating is an important anti-corrosion pretreatment of iron and steel materials. The defects of phosphating film caused by improper phosphating process seriously affect the subsequent electrophoresis, painting and other treatment processes, and will eventually lead to the bad appearance quality and corrosion resistance of the whole material. In this paper, the scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer and glow discharge atomic emission spectrometry were used to systematically analyze the white spot defects of phosphating film in phosphating production line. The results showed that the phosphating film at the white spot position was extremely thin and flat, the reflectivity of light was improved, and the appearance was brighter than the normal position, which was reflected as white spot defects. After the phosphating film was removed, the causes of white spot defects were revealed through the comparative analysis of the surface morphology of the coating.

Keywords: phosphating film; white spot defect; scanning electron microscope; energy disperse spectroscopy; glow discharge atomic emission spectrometry

磷化处理是冷轧汽车板涂装前的重要工序, 该工艺主要利用酸式磷酸盐溶液, 在金属表面通过化学反应生成一层难溶、非金属、不导电和多孔的磷酸盐薄膜, 即为磷化膜。磷化膜的质量好坏, 对电泳漆膜质量的影响非常大, 对最终车身外观质量、耐腐蚀性能都有重要影响, 所以对于磷化膜质量的控制非

常重要。

文献调研中发现, 磷化膜在生产中常见的缺陷包括磷化膜发黄、发蓝、挂灰等。肖海英等^[1]从磷化机理的角度介绍了磷化膜发黄的主要原因是磷化膜不完整, 裸露的铁基体在空气中被氧化形成氧化铁而发黄。发蓝的主要原因是磷化膜过厚。引起磷化

收稿日期: 2021-06-10

修回日期: 2021-08-13

作者简介: 蔡宁(1975—), 女, 博士, 教授级高工, email: caining1234@sina.com.cn

膜发黄的原因包括:磷化促进剂浓度过低、磷化液总酸或游离酸浓度高、无表调、磷化时间短、磷化温度低等。相反,磷化膜发蓝的原因主要是磷化促进剂浓度过高、磷化时间过长、磷化温度过高。吴万平等^[2]介绍了钢铁零件磷化膜生锈、泛黄、泛绿、挂白灰等缺陷的形成原因,指出各个工序间的间隔时间如果太长,会造成工件在运转过程氧化生锈而泛黄、泛绿。外来杂质元素导致镀液成分不稳定进而影响磷化膜的质量。殷坤等^[3]研究了涂装前处理冷轧板磷化膜白点缺陷,该研究发现:冷轧板上的磷化膜“白点”部位几乎无磷化膜附着,金属光泽的基材与周围银灰色的磷化膜形成颜色反差,表现为“白点”。其产生原因是由于车身经过水洗后冷轧板表面发生锈蚀,附着在板材表面的氧化铁在磷化槽内先被酸解,延迟了磷化反应上膜时间,导致锈蚀区几乎无磷化膜覆盖。该研究中提出的解决办法:通过对预水洗添加一定量的脱脂剂,成功解决了车身冷轧板上的磷化膜“白点”缺陷。脱脂剂的主要作用是去除表面的油污,与之前所说的表面锈蚀没有直接关系。本文针对镀锌板磷化后出现的白斑缺陷进行了系统分析。

1 材料和方法

1.1 材料

首钢京唐钢铁联合有限责任公司(简称首钢京唐公司)生产的热镀锌板,供下游用户生产厂进行磷化处理。磷化过程在汽车用户产线上进行。

1.2 分析方法

依照国家标准 GB/T 9792—2003《金属材料上的转化膜 单位面积膜质量的测定 重量法》中 4.2.1 方法,采用 75 °C 的 50 g/L 浓度的 Cr_2O_3 水溶液浸泡 15 min,去除样品表面的磷化膜。

缺陷样品的形貌及缺陷部位成分分析采用日本日立公司的 S3400 型扫描电镜及附带的牛津能谱仪进行。沿厚度方向磷化膜成分的分布采用美国力可公司辉光放电光谱(GDS 850A)分析。X 射线光电电子能谱分析采用美国赛默飞世尔公司 ESCALAB 250Xi 进行。

2 磷化膜白斑缺陷形貌分析

2.1 形貌分析

图 1 给出镀锌板表面磷化膜白斑的外观形貌照

片,宏观上体现为磷化膜颜色不均匀,有些地方颜色较亮,而有些地方颜色较暗。较亮的地方被称为白斑缺陷。这种磷化膜颜色的不均匀在后续的电泳及喷漆过程中无法消除,该缺陷将造成汽车外板外观不合格。将缺陷部位进行如图 1 所示的标记后放入扫描电镜分析,以便确定分析位置。

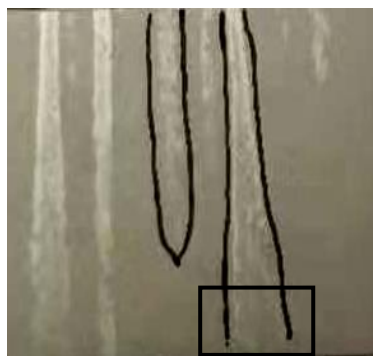


图 1 镀锌板磷化白斑缺陷外观形貌

Fig.1 Appearance of phosphating white spot defect on galvanized sheet

图 1 底部方框位置的扫描电镜照片如图 2 所示。图 2(a) 中的区域 A 为宏观上表现为白斑缺陷的位置,区域 B 为正常颜色的位置。在电镜二次电子图像中显示的颜色与光学图像的衬度刚好相反,光学图像中较亮的位置,在扫描电镜二次电子图像下表现为衬度较暗。再将白斑及正常部位 A、B 局部放大,结果如图 2(b)、2(c) 所示。由图 2 可见,白斑位置磷化膜与正常部位明显不同,缺陷部位磷化膜表现为扁平的立方体形貌特征,而正常磷化膜为交错分布、站立的圆盘形,圆盘的旋转轴平行于样品表面。A、B 两个区域不同的形貌特征对光线的反射率影响较大。白斑缺陷位置扁平的立方体增加光线的镜面反射率,外观上表现比较亮。正常部位磷化膜高低起伏较大,光的漫反射比例增加,因此外观上表现较暗。分别选择白斑位置与正常部位的典型位置进行能谱分析,分析位置如图 2 中十字箭头所示 1、2、3、4。各位置的能谱分析结果如表 1 所示。由表 1 可见,白斑位置 P、O、Mn、Ni 含量较低,Al、Zn 含量较高,而正常部位则相反。Al、Zn 一般来源于镀锌层^[4],P、O、Ni 主要存在与磷酸盐中^[5]。由此可见,在白斑位置磷化膜的厚度较薄,该厚度低于能谱的探测深度,由此测试的成分中检测到更多的镀锌层信息。

图 3 给出镀锌板磷化膜的截面照片。由图 3 可

见,正常镀锌层的厚度在 $6\sim 8\mu\text{m}$ 左右,正常的磷化膜厚度为 $2\mu\text{m}$ 左右,而白斑缺陷位置的磷化膜厚度只有 $500\sim 700\text{nm}$,远低于正常磷化膜厚度。截面分析证实了镀锌板白斑位置磷化膜更薄,而锌铝镁板磷化膜厚度较厚,也使得两种白斑缺陷的明显程度有差别。

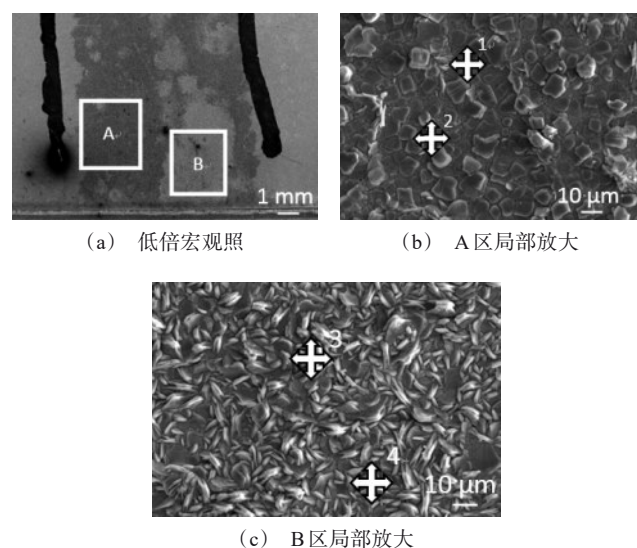


图2 镀锌板白斑缺陷SEM照片

Fig.2 SEM photos of white spot defects of galvanized sheet

表1 图2中各个位置的能谱分析结果(wt.%)

Tab.1 Energy spectrum analysis results at each point in Fig.2 (wt.%)

位置	O	Al	P	Mn	Fe	Ni	Zn
1	22.80	0.49	5.24	0.81	1.63	—	69.03
2	14.61	0.75	2.73	—	0.93	—	80.98
3	37.53	—	12.50	2.69	0.74	0.53	46.01
4	33.64	—	16.02	4.86	1.06	1.06	43.37

2.2 GDS成分分析

选择镀锌板样品进行镀层成分的GDS分析。图4(a)、(b)分别给出正常位置和白斑缺陷位置Fe、Zn、O、P四种元素全镀层厚度方向的含量分布曲线。由图4可见,正常部位全镀层厚度约为 $11\mu\text{m}$ (以Zn、Fe含量交叉点确定镀层与基体交界面),白斑位置全镀层厚度约为 $10\mu\text{m}$,缺陷处镀层总厚度比正常位置小 $1\mu\text{m}$ 。在近表面 $2\mu\text{m}$ 厚度范围内磷化膜存在位置的O、P元素明显升高。图5给出缺陷位置(图2中A区)与正常位置(图2中B区)近表面

位置O、P、Mn、Ni四种元素含量的对比曲线。由图5可见,正常部位与缺陷部位磷化膜中O、P、Ni、Mn的峰值含量接近,O含量约为 $30\text{ wt.}\%\sim 35\text{ wt.}\%$ 、P含量约为 $5\text{ wt.}\%\sim 8\text{ wt.}\%$ 、Mn含量约为 $1\text{ wt.}\%$ 、Ni含量约为 $0.3\text{ wt.}\%$,差别主要体现在元素分布的深度不同,即膜厚度的不同。正常部位的磷化膜约为缺陷位置厚度的2倍以上。

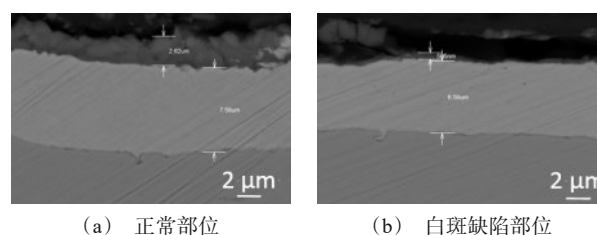
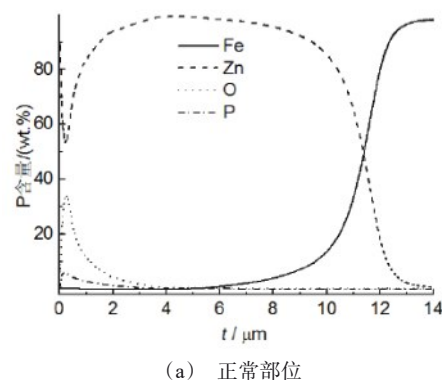
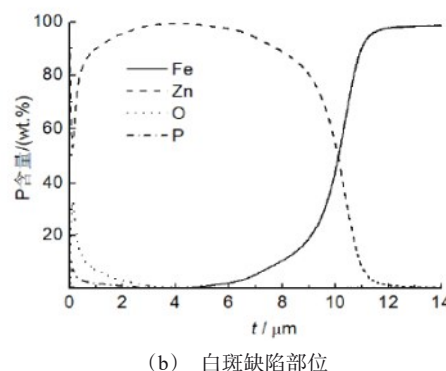


图3 镀锌板磷化膜截面SEM照片

Fig.3 Cross-section SEM photos of phosphating film on galvanized sheet



(a) 正常部位



(b) 白斑缺陷部位

图4 镀锌板磷化膜GDS分析

Fig.4 GDS analysis of phosphating film on galvanized sheet

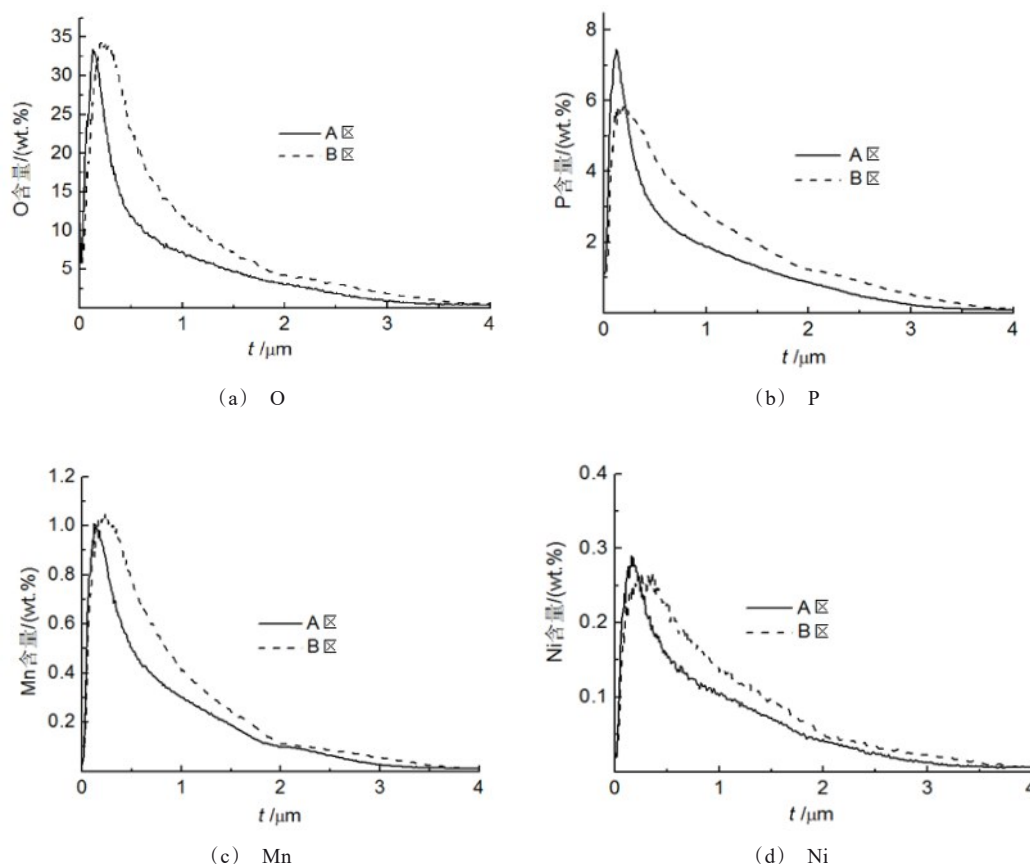


图5 镀锌板磷化膜各元素GDS分析

Fig.5 GDS analysis of elements in phosphating film of galvanized sheet

2.3 磷化膜去除后的形貌和能谱分析

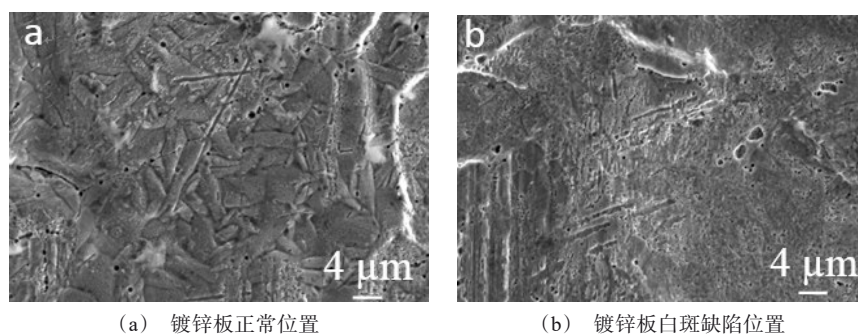
2.3.1 表面形貌

图6给出镀锌板洗掉磷化膜后正常部位与白斑缺陷部位的扫描电镜照片。由图6可见,正常部位Zn晶粒存在的部分有明显的Zn的树枝状结晶形貌,而白斑缺陷位置Zn晶粒部分没有树枝晶形貌。在磷化膜生长过程中,镀层中的金属元素与磷化液中的磷酸反应,溶解形成金属离子,然后再在镀层表面形成金属磷酸盐的沉积。由图6正常部位与缺陷部位的形貌对比可见,在缺陷部位,金属元素与磷酸的反应受到抑制,导致后期磷化膜生长与沉积受到抑制,因此所形成的磷化膜较薄。

2.3.2 X射线光电子能谱分析

选取去除磷化膜后白斑缺陷位置(图1A区)与正常位置(图1B区)的镀锌板进行X射线光电子能谱分析,结果如图7所示。由图7可见,两个位置的元素种类相同,样品表面元素主要以Zn、O为主,还

含有少量的Al、P。由P的结合能(133.58 eV)峰位可判断,P以磷酸盐或酸式磷酸盐的形式存在。由Al的结合能(74.78 eV)峰位判断Al为氧化态。单质Zn与化合态Zn的结合能峰位完全相同,结合P、O、Al的XPS谱图分析,在该位置存在单质Zn、氧化Zn两种价态。由于磷酸盐和金属氧化物中都存在O元素,并结合氧化铝中O的结合能峰位(531.5 eV)和磷酸盐中O的结合能峰位(530.3 eV)将O元素进行分峰拟合,可以获得缺陷位置(A区)氧化物与磷酸盐的含量分别为81%和19%、正常位置(B区)氧化物与磷酸盐的含量分别为59%和41%。缺陷位置的氧化物含量明显高于正常部位。这一结果验证了2.3.1部分形貌的差别及推断。由于缺陷部分氧化物含量明显高,在磷化的过程中氧化物的存在使得磷化过程受到抑制,导致磷化膜生成量的减少,磷化膜较薄。

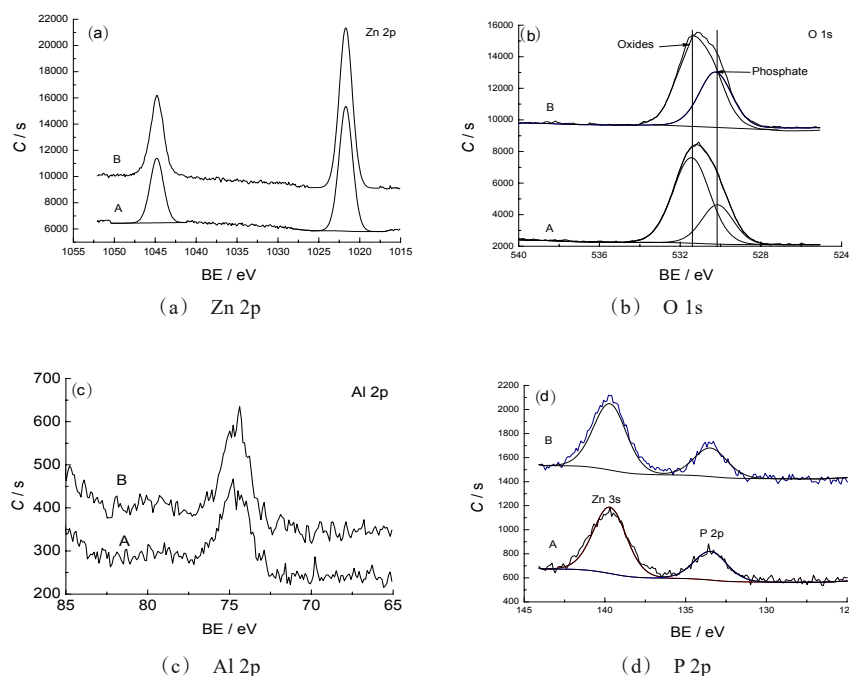


(a) 镀锌板正常位置

(b) 镀锌板白斑缺陷位置

图6 去除磷化膜后镀层SEM照片

Fig.6 SEM photos of coatings after removing phosphating films



(a) Zn 2p

(b) O 1s

(c) Al 2p

(d) P 2p

图7 去除磷化膜后镀层表面元素的XPS分析

Fig.7 The elements XPS analysis for the coatings after removing phosphating films

3 结论

镀锌板以及镀锌铝镁板磷化膜白斑位置磷化膜异常薄。磷酸盐晶体生长的取向也与正常部位不同,磷酸盐平整,对光线的反射率提高,外观上表现比正常位置亮,宏观上表现为白斑缺陷。将磷化膜退膜后,发现缺陷位置镀层中氧化物的含量明显高,单质Zn与磷化液的反应过程受到抑制,从而导致磷化膜异常薄。

参考文献

- [1] 肖海英, 廖章龙. 车身磷化膜发黄、发蓝的原因探讨[J]. 涂装技术, 2010, 48(1): 17-19.
- [2] 吴万平, 姚殿民. 钢铁零件磷化缺陷原因分析及解决方案[J]. 科技视界, 2019, (17): 36-37.
- [3] 殷坤, 李啸, 徐腊平, 等. 涂装前处理冷轧板磷化膜白点缺陷研究[J]. 涂料工业, 2019, 49(11): 71-76.
- [4] 陈立云, 杨林涛, 蒋杏国, 等. 热浸镀锌钢管的镀锌层分析[J]. 世界有色金属, 2018, 509(17): 171-172.
- [5] 施林康. 汽车用表面处理钢板的磷化处理薄膜的特性分析[J]. 国外汽车, 1990, 4: 32-37.