

# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102269729 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 07

(21) 申请号 201010201646. 8

(22) 申请日 2010. 06. 07

(71) 申请人 鞍钢股份有限公司

地址 114021 辽宁省鞍山市铁西区鞍钢厂区内

(72) 发明人 陈义庆 徐小连 丁燕勇 钟彬  
肖宇 徐承明 王永

(51) Int. Cl.

G01N 27/26(2006. 01)

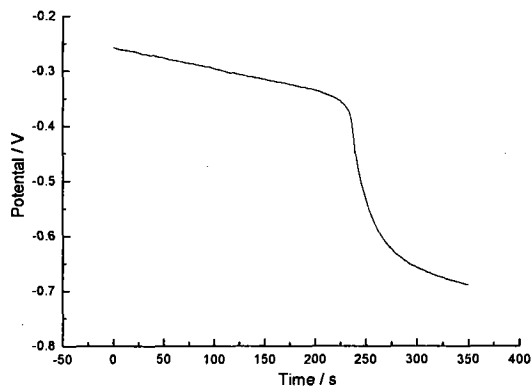
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

## (54) 发明名称

一种磷化膜质量的检测方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种磷化膜质量的检测方法, 先将经过磷化的样板加工成表面积不小于  $1\text{cm}^2$  的试片, 采用三电极电化学测试系统, 其中工作电极为待测试片、参比电极为甘汞电极、辅助电极为铂丝网, 电解液溶质浓度按照质量百分比为  $0.45\% \sim 0.55\%$  的磷酸二氢钾测试溶液, 在室温条件下进行开路电位与时间的关系曲线的测试, 当曲线出现拐点后, 记录出现拐点的的时间。当拐点出现的时间  $t \leq 300\text{s}$  时, 磷化膜质量差; 当拐点出现时间  $300\text{s} < t \leq 700\text{s}$  时, 磷化膜质量一般; 当拐点出现时间  $700\text{s} < t \leq 1000\text{s}$  时, 磷化膜质量好; 拐点出现的时间  $t > 1000\text{s}$  时, 磷化膜质量很好。



1. 一种磷化膜质量的检测方法,其特征在于:测试磷化膜在磷酸盐溶液中的开路电位与时间的关系曲线,根据该曲线出现拐点的时间来检测磷化膜的质量。

2. 根据权利要求1所述的磷化膜质量的检测方法,其特征在于:先将经过磷化的样板加工成表面积不小于 $1\text{cm}^2$ 的试片,采用三电极电化学测试系统,其中工作电极为待测试片、参比电极为甘汞电极、辅助电极为铂丝网,电解液溶质浓度按照质量百分比为 $0.45\% \sim 0.55\%$ 的磷酸二氢钾测试溶液,在室温条件下进行开路电位与时间的关系曲线的测试,当曲线出现拐点后,记录出现拐点的时间。

3. 根据权利要求1或2所述的磷化膜质量的检测方法,其特征在于:当拐点出现的时间 $t \leq 300\text{s}$ 时,磷化膜质量差;当拐点出现时间 $300\text{s} < t \leq 700\text{s}$ 时,磷化膜质量一般;当拐点出现时间 $700\text{s} < t \leq 1000\text{s}$ 时,磷化膜质量好;拐点出现的时间 $t > 1000\text{s}$ 时,磷化膜质量很好。

## 一种磷化膜质量的检测方法

### 技术领域

[0001] 本发明提供了一种磷化膜质量的检测方法,具体的说是一种检测磷化膜结晶状态的电化学试验方法。

### 背景技术

[0002] 磷化作为重要的表面预处理技术,在耐蚀、涂装、润滑、精饰等方面得到了广泛的发展和应用。磷化膜的结晶状态包括磷化膜晶粒的结晶尺寸、磷化膜的均匀性以及磷化膜的致密性,这三个方面的综合作用会直接反映磷化膜的质量,会直接影响其在耐蚀、涂装、润滑、精饰等方面应用的效果,因此,对磷化膜结晶状态进行检测显得尤为重要。目前,检测磷化膜的方法有:膜重法、硫酸铜点蚀试验、盐水试验、电化学阻抗法和 SEM 观察等。膜重法主要是测量磷化膜重量的大小,该方法不能对磷化膜的结晶状态进行检测;硫酸铜点蚀试验只能检测磷化膜的致密性,不能对磷化膜的结晶状态进行全面的检测;盐水试验是检测磷化膜耐蚀性的主要方法,同时由于试验条件比较苛刻,试验周期长,容易引入较大的人为误差;电化学阻抗法,是可以正确和客观检测磷化膜质量的一种数字化测试技术,但该方法数据分析过于繁杂,同时由于常用的电解液为 3.5% NaCl 溶液,该溶液中  $\text{Cl}^-$  的侵蚀性较强,而磷化膜的耐蚀性较差,当磷化膜浸入到电解液中时,可能会使磷化膜的性质变化、增大或减小磷化膜的孔隙率,或者改变基体 / 磷化膜的界面结构等,影响测试的结果;SEM 观察是目前检测磷化膜质量的最为直观、最令人信服的方法,但该方法需要特殊的仪器设备,操作复杂,需要专业的操作人员,因此不能广泛的应用。

[0003] 综上所述,目前检测磷化膜的方法存在着以下缺点:

[0004] 1、检测不全面:不能对磷化膜的结晶状态进行全面的检测,只能针对磷化膜结晶状态的局部特性进行检测;

[0005] 2、检测准确性差:试验条件苛刻,试验时间长,人为误差较大;

[0006] 3、数据分析繁杂;

[0007] 4、操作复杂,需要特殊的试验设备;

[0008] 5、电解液侵蚀性强,易引起磷化膜质量的测试误差。

### 发明内容

[0009] 针对现有检测磷化膜质量的方法所存在的问题,本发明的目的在于提供了一种检测全面、准确、简便的磷化膜质量的检测方法。

[0010] 为达到上述发明目的,本发明的解决方案是:利用恒电流 / 恒电位仪,测试磷化膜在磷酸盐溶液中的开路电位与时间的关系曲线,根据该曲线出现拐点的时间来检测磷化膜的质量。

[0011] 开路电位是指金属浸泡在电解液中,当没有外电流通过时金属的电极电位,它常随电极的种类、电解液的成分等条件的变化而变化。不同磷化板的开路电位与时间的关系曲线出现拐点是当磷化板浸入电解液中时,首先测试磷化膜的开路电位与时间的关系

曲线,由于磷化膜很薄,同时磷化膜的耐蚀性较差,所以磷化膜在电解液中浸泡一定时间后就会被“击穿”而露出基板金属,由于磷化膜与基板金属成分的差异而导致了开路电位与时间的关系曲线出现拐点,该拐点出现的时间代表磷化膜被“击穿”的时间,该时间的长短代表着磷化膜质量的好坏,磷化膜质量越好,拐点出现的时间会越长。同系列的磷化膜质量的好坏主要取决于该磷化膜晶粒的尺寸、致密度和均匀性,晶粒尺寸细小(通常小于 $4\mu\text{m}$ )、晶粒致密无磷化不上的区域且晶粒大小均匀的磷化膜质量好。

[0012] 具体方法是:将经过磷化的样板加工成表面积不小于 $1\text{cm}^2$ 的试片,采用三电极电化学测试系统,其中工作电极(即研究电极)为待测试片、参比电极为甘汞电极(SCE)、辅助电极为铂丝网,电解液溶质浓度按照质量百分比为 $0.45\% \sim 0.55\%$ 的磷酸二氢钾测试溶液,在室温条件下进行开路电位与时间的关系曲线的测试,当曲线出现拐点后,记录出现拐点的时间,根据出现拐点的时间来检测磷化膜的质量。

[0013] 当拐点出现的时间 $t \leq 300\text{s}$ 时,磷化膜质量差;当拐点出现时间 $300\text{s} < t \leq 700\text{s}$ 时,磷化膜质量一般;当拐点出现时间 $700\text{s} < t \leq 1000\text{s}$ 时,磷化膜质量好;拐点出现的时间 $t > 1000\text{s}$ 时,磷化膜质量很好。

[0014] 本发明具有以下有益效果:

[0015] (1) 该方法不受人造因素干扰,试验溶液对磷化膜的破坏小,能以量化的数值反映出不同磷化膜质量的差异,检测结果准确。

[0016] (2) 该方法综合磷化膜结晶状态的各种特性来反映磷化膜的质量,能够全面的反映磷化膜的质量。

[0017] (3) 该方法试验时间为 $1000\text{s}$ 左右,试验时间短。

[0018] (4) 该方法以开路电位曲线出现拐点的时间来检测磷化膜的质量,试验结果分析简单。

[0019] (5) 该方法使用设备简单、易操作。

#### 附图说明

[0020] 图 1a 板的开路电位曲线图;

[0021] 图 2a 板的 SEM 观察图;

[0022] 图 3b 板的开路电位曲线图;

[0023] 图 4b 板的 SEM 观察图;

[0024] 图 5c 板的开路电位曲线图;

[0025] 图 6c 板的 SEM 观察图。

[0026] 图 7d 板的开路电位曲线图;

[0027] 图 8d 板的 SEM 观察图。

#### 具体实施方式

[0028] 以下通过对 4 种不同的磷化膜的磷化膜质量进行检测,来说明本发明的最佳实施例。

[0029] 步骤 1、取 a、b、c、d 四种具有不同磷化膜的样板。

[0030] 步骤 2、将上述样板加工成 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的试片。

[0031] 步骤 3、利用 M273 型恒电流 / 恒电位仪, 采用三电极电化学测试系统, 在质量百分比为 0.5% 磷酸二氢钾溶液中, 分别对 a、b、c、d 四种具有不同磷化膜的试片进行开路电位曲线的测试, 当开路电位曲线出现拐点时, 测试结束, 记录拐点出现的时间, 测试极化曲线见图 1、图 3、图 5、图 7。

[0032] 步骤 4、根据步骤 3 中测得的极化曲线上拐点出现的时间, 按照表 1 对具有不同磷化膜试片的磷化膜质量进行检测, 结果见表 2。表 1 为磷化膜质量检测表, 表 2 为 a、b、c、d 四种不同磷化膜的磷化膜质量的检测结果。

[0033] 表 1 磷化膜质量检测表

[0034]

磷化膜质量等级	很好	好	一般	差
拐点出现的时间 t, s	> 1000	$700 < t \leq 1000$	$300 < t \leq 700$	$\leq 300$

[0035] 表 2a、b、c、d 四种磷化膜质量的检验结果

[0036]

样板	拐点出现时间 t, s	磷化膜质量的检验结果
a	240	差, 磷化膜晶粒粗大, 不均匀, 多处区域磷化不上
b	630	一般, 磷化膜比较粗大, 均匀, 局部区域磷化不上
c	780	好, 磷化膜晶粒比较细小、均匀、致密
d	1050	很好, 磷化膜晶粒细小、均匀、致密

[0037] 对上述 4 种不同的磷化膜进行 SEM 观察, 观察结果见图 2、图 4、图 6、图 8。将表 2 的检验结果分别与图 2、图 4、图 6 和图 8 的观察结果进行比照后, 可以发现: 本发明检测磷化膜质量的结果与 SEM 观察的结果存在这很好的一致性。

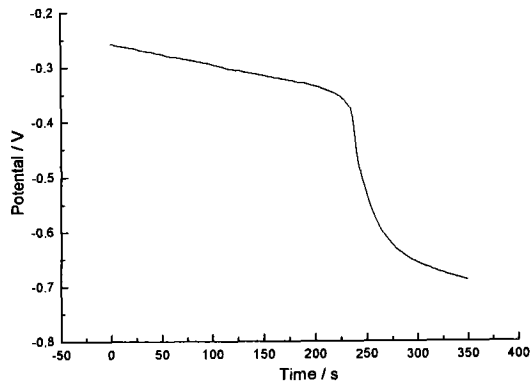


图 1

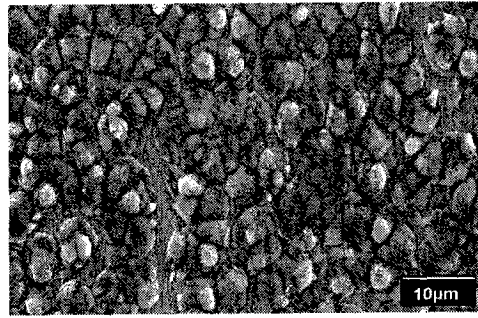


图 2

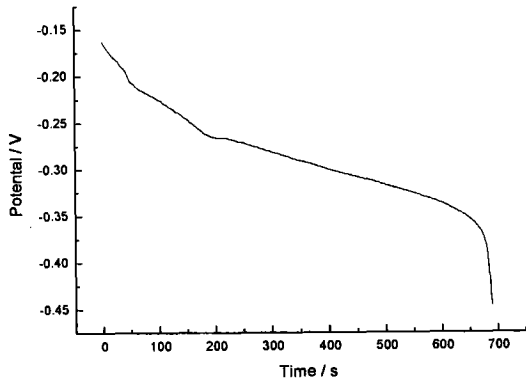


图 3

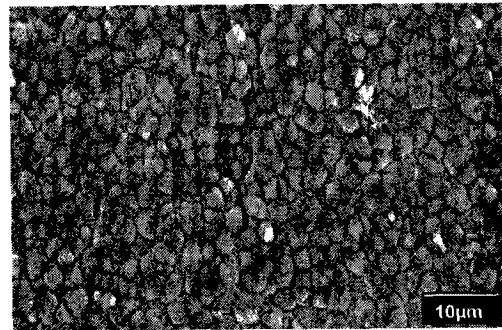


图 4

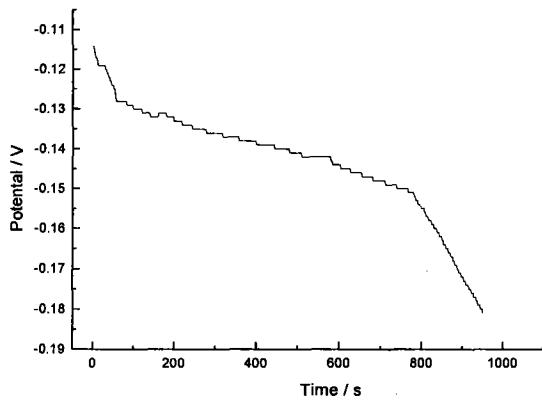


图 5

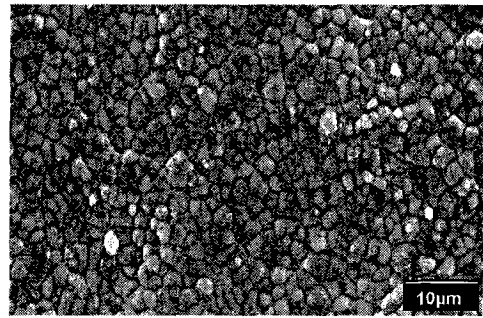


图 6

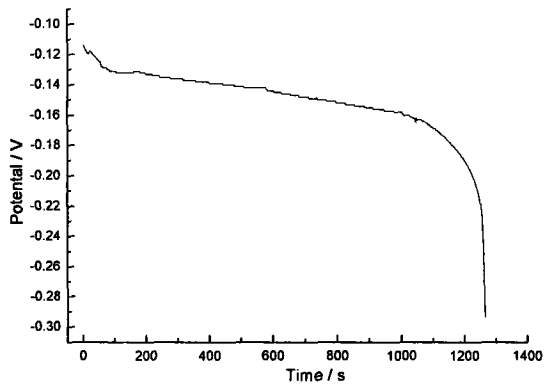


图 7

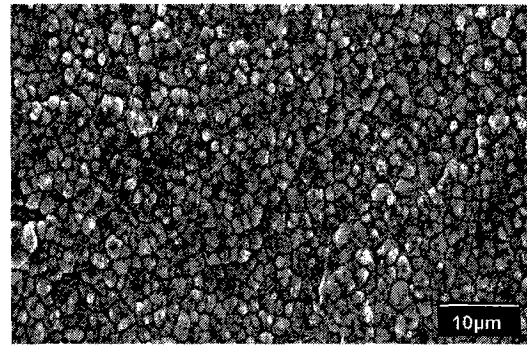


图 8