

冷轧 A3 钢薄板的稀土复合锌系低温磷化

江静华¹, 李凌², 胡建新², 蒋建清², 马爱斌¹

(1. 河海大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 东南大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210096)

[摘要] 为配制出成膜质量更佳的涂装用磷化液, 从锌系磷化膜形成机理出发, 分析了改善其低温成膜效果的可能途径; 通过高效促进剂和磷化工艺参数的优选, 开发出一种实用性强的钢铁工件涂漆前处理——含稀土复合促进剂的低温锌系磷化新工艺。研究表明: 家电外壳广泛采用的冷轧 A3 钢薄板经此 LZF 快速磷化液处理后, 所得防锈涂装底层实用效果良好。在含 1.0 ~ 2.0 g/L 稀土促进剂的磷化液中, A3 钢薄板经 40℃、3 ~ 4 min 喷淋处理后可获得厚约 3 μm 的磷化膜, 其结晶细小致密、与基体结合力强、抗蚀性好。磷化后经在线涂漆, 对应漆膜抗冲击性、耐蚀性和附着性能良好。

[关键词] 锌系磷化; 稀土化合物; 涂装; A3 钢薄板

[中图分类号] TQ639.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)04-0079-03

New Zinc-phosphating Process with RE Catalyzer at Low Temperature for Painting Pretreatment of Cold-rolling A3 Steel Sheet

JIANG Jing-hua¹, LI Ling², HU Jian-xin², JIANG Jian-qing², MA Ai-bin¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Hehai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

[Abstract] The phosphating thermodynamics was discussed to conclude that rare earth is valid for improving the quality of phosphate coating for anchoring layer. With multiplex accelerant containing rare-earth compound, a novel anti-corrosive zinc-phosphating process at the low temperature, very feasible as painting pretreatment of steel and iron parts, was developed and optimized. The experimental results show that the phosphating effect is very good for cold-rolling A3 thin steel plate used widely to home appliances crust. With the fast LZF zinc-phosphating solution including 1.0 ~ 2.0 g/L rare-earth accelerant, the phosphate coating thickness about 3 μm is obtained at 40℃ in 3 ~ 4 min, which is fine and compact crystal, highly adhesive to substrate of A3 steel plate and excellent corrosion resistance. Moreover, experimental results of online painting show that the paint coating has excellent characteristics of shock resistance, corrosion resistance and adhesion.

[Key words] Zinc phosphating; Rare earth compound; Painting; A3 steel sheet

0 引言

金属表面在喷涂油漆(或粉末涂料)之前进行磷化处理,可使漆膜结合牢固,增强防腐性能^[1-3]。因此,磷化作为涂装前处理已在家用电器等行业得到广泛应用,其主要技术要求是磷化膜厚度适中(2 ~ 4 μm)、耐蚀性好。中温锌系磷化^[4]工艺简单,是目前最流行的家电外壳喷塑前处理工艺,但存在着槽液残渣多、稳定性差等缺点;而传统的马日夫盐(铁系)高温磷化由于处理温度高、操作时间长,且对高塑性变形加工的冷轧薄钢板而言,如不经喷砂、钢丝刷除锈,难以成膜,其应用市场已日渐缩小。当前,随着磷化技术的进一步发展,涂装用磷化剂必将向着

低温、低锌、快速、无亚硝酸盐、无镍及高磷比的方向发展^[5-8]。为此,本文选择家电外壳中广泛采用的冷轧 A3 钢薄板为基材,从磷化成膜机理出发,对传统的低温锌系磷化液配比和工艺参数进行适当调整,以期开发出一种实用性强的低温快速锌系磷化工艺,提高家电外壳喷塑性能和效果。经过系统试验,成功配制出利用稀土化合物复合促进的新型 LZF 快速磷化液,在低温条件下可使 A3 钢表面快速形成均匀致密的薄型磷化膜,在线喷漆效果良好。

1 试验原理与过程

1.1 锌系磷化机理

锌系磷化液一般由成膜剂磷酸二氢锌、游离磷酸和氧化剂组成。

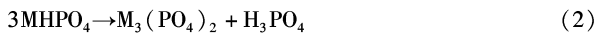
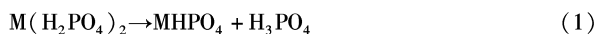
磷化是钢铁表面因沉淀反应形成磷酸盐膜(结晶)的过程。根据 John Donofrio 等的理论^[9],金属表面的磷化反应在局部阳极、阴极间进行。在活性微阳极区,金属基体因电位较低而发生

[收稿日期] 2007-04-12

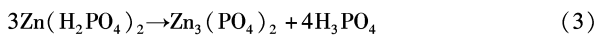
[基金项目] 江苏省自然科学基金资助项目(BK2002062)

[作者简介] 江静华(1971-),女,安徽黄山人,副教授,博士,主要从事金属材料耐腐蚀方面的研究。

氧化溶解: $M \rightarrow M^{2+} + 2e$; 在活性微阴极区, 合金碳化物相电位较高而不易腐蚀, 主要为析氢反应: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ 。可见, 在游离酸的作用下, 处于磷化液中的工件表面附近 Fe^{2+} 增多, pH 迅速上升, 当 $[M^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 \geq K_{sp} [M_3(PO_4)_2]$ 时, 阴极区将发生如下成膜反应:



磷化反应直至金属基体表面完全被磷化膜覆盖后终止。对于锌系磷化, 其主要成膜反应为:



$$\text{平衡常数 } K = [H_3PO_4]^4 / [Zn(H_2PO_4)_2]^3$$

对应磷化膜主成分为 $Zn_3(PO_4)_2$ 盐。有相关研究表明^[10]: 对于锌系磷化液, 当温度为 37℃ 时, 平衡常数 K 为 0.029, 而 98℃ 时 K 为 0.74。可见, 温度较低时不利于磷化过程的进行。然而, 由电化学基础理论可推知: 只要处于磷化液中的金属表面混合电位低于氧化促进剂的电极电位, 磷化反应便可自发进行。因此, 可望通过调整反应物浓度、选择高效氧化促进剂及磷化助剂对低温磷化过程进行人工诱导和控制^[6]。

1.2 L郑 磷化液组分与操作条件优选

为加快低温下的磷化反应速度, 并兼顾环保、低锌和高磷比等要求, 试验确定 L郑 系列磷化液主盐成分为 $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $NaNO_3$ 和 H_3PO_4 , 复合促进剂由 $NaNO_2$ 和稀土化合物(以硝酸盐形式引入)组成。引入稀土化合物的作用在于: 随着磷化进程中溶液 pH 值的改变, $Re(NO_3)_3$ 水解生成极低溶解度的 $RePO_4$, 它优先沉积于钢铁表面, 可提供磷酸盐成核活性点, 促进低温成膜反应的顺利进行, 最终获得细致的磷化膜, 并有助于提高膜的抗蚀性。

以冷轧 A3 钢薄片(硬度值约为 44HRB)为试验材料, 综合评定稀土复合促进剂含量、磷化液 pH 值以及处理时间对磷化质量的影响, 从而确定出较适于其表面的 L郑 系列磷化液配方及操作条件如下:

$Zn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	30g/L
H_3PO_4 (85%)	10g/L
$NaNO_3$	5g/L
$NaNO_2$	3g/L
稀土促进剂	1.0 ~ 2.0g/L
温度	(40 ± 5)℃
时间	3 ~ 4min

该磷化液外观为无色透明液体, 稳定性好, 易于调整。采用 PHA-29A 型酸度计(pH 精度为 0.1)测得其 pH 值为 2.4 左右; 利用 0.1mol/L NaOH 溶液滴定来表征, 测得其总酸度为 28 ~ 30 点, 游离酸度为 8 ~ 10 点。

1.3 磷化、喷漆工艺技术条件

在某中美合资热水器厂生产线现场, 对热水器外壳所用冷轧 A3 钢薄板进行磷化和喷漆试验。其工艺流程如下: 脱脂除锈二合一 → 水洗 → 表调 → 磷化 → 温水洗 → 烘干 → 喷漆 → 固化。

脱脂除锈采用浸渍式, 表调、磷化、水洗和喷漆均采用喷淋式。

结合在线生产的需要, 磷化处理条件应控制在 (40 ± 5)℃ 和 2 ~ 5min 范围内。表调剂为自制 RE-1 稀土溶液(以草酸盐形

式存在)。磷化时, 若温度低或时间过短, 则磷化速度明显减慢, 磷化膜太薄、耐蚀性变差; 温度高、时间长则能耗、成本增加, 同时磷化膜的致密性和附着力也会下降。该 L郑 工艺优点是磷化液稳定、节能快速、容易操作。

利用 4400 型环氧-聚酯混合型粉末涂料对磷化后的 A3 钢薄板进行在线喷粉和固化试验。涂料比重 1.4 ~ 1.7, 粒度 ≤ 100μm, 平均覆盖率 9 ~ 12m²/kg, 漆膜厚度在 40 ~ 60μm 左右; 固化温度 160 ~ 180℃, 固化时间 15min。

2 试验结果及讨论

2.1 促进剂对磷化成膜质量的影响

磷化液中促进剂的种类与含量是影响成膜过程的重要因素。利用 L郑 系列磷化液在 (40 ± 5)℃ 处理钢薄片 3 ~ 4 min, 考察稀土促进剂加入量对磷化膜膜厚的影响, 如图 1 所示。由图可见, 稀土促进剂的复合加入促使磷化过程加速, 并存在一个最佳范围; 当其加入量 > 3g/L 时膜厚反而降低, 可能是因为表面生成过量 $RePO_4$ 胶态粒子, 使得钢铁表面活性中心较早封闭以至抑制了磷化成膜反应速度。

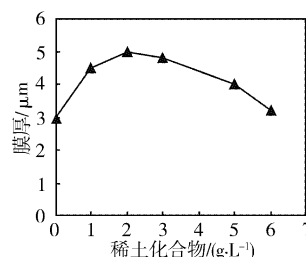


图 1 稀土促进剂添加量对磷化过程的影响 (L郑, 40℃, 3min)

Figure 1 Effect of additional amounts of rare-earth accelerant on phosphating process

对比 R0 号磷化液(不含稀土促进剂)和 R2 号磷化液(含 2 g/L 稀土促进剂)在相同处理条件下处理所得磷化膜的形貌(见图 2a、图 2b), 可见前者处理后的磷化膜虽针状明显, 但未能完全覆盖表面, 从而会导致后续的涂漆性能不佳; 而采用稀土复合促进剂所得的试样表面针状结晶组织分布均匀, 磷化效果良好。根据 GB/T6807-86, 在室温下进行 $CuSO_4$ 腐蚀液点滴试验, 前者腐蚀液由天蓝色转变为浅黄色的时间为 90s, 后者为 120s(抗蚀性提高 1.3 倍), 均超过国家规定的 0.5min 标准。同时, 采用退膜法测得前者膜重仅为后者的 73% 左右。可见, 锌系磷化液中加入微量稀土化合物不仅可促进成膜, 且膜抗蚀性有明显提高。

2.2 pH 值对磷化成膜质量的影响

图 3 给出了 R2 号磷化液的 pH 值对磷化膜膜重的影响曲线。试验表明: pH 值介于 2.0 ~ 3.0 范围内, A3 钢基体表面成膜速度快, 其表面磷化适宜的 pH 值约为 2.4 左右。由前面磷化机理可知, 钢铁的磷化过程包括基体的腐蚀和磷酸盐沉积两方面。通常都要求磷化液中含有适量的 H^+ , 即处于最佳的 pH 值范围。因为 H^+ 一方面可促进基体腐蚀加速磷化进程, 另一方面又妨碍 Zn^{2+} 的沉淀, 减缓磷化进程。掌握磷化液 pH 值的变化规律, 对于指导磷化有着重要实用价值。前期研究表明, 采用 L郑 系列磷化液处理时, 每升溶液加入 5g H_3PO_4 (85%), pH 下降 0.4。

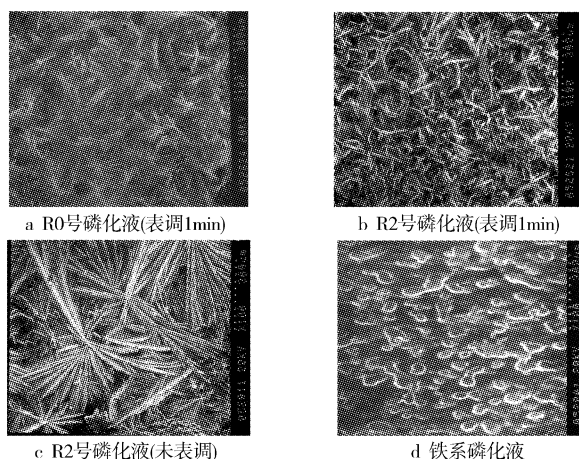


图 2 磷化膜表面 SEM 形貌 (40℃、4min)

Figure 2 SEM micrograph of A3 steel sample coated with zinc-phosphating

2.3 磷化时间对磷化成膜质量的影响

在不改变介质条件和磷化温度状态下,磷化时间对磷化成膜及其质量有着重要影响。试验结果表明:在 2~10min 内,随着磷化时间增加,磷化膜的厚度逐渐增加,其耐蚀性相应提高;磷化时间在 10~25min,膜厚度基本不变,抗蚀性无明显提高

表 1 不同磷化时间下磷化膜的特性 (R2 磷化液,40℃)

Table 1 Zinc-phosphate coating obtained on A3 steel surface with different treatment time

磷化膜特性	磷化时间 /min									
	2	4	6	8	10	12	15	18	20	25
膜厚/ μm	2~3	3~4	4~6	8~10	12~14	15~17	16~17	16~17	16~17	16~17
CuSO_4 点滴试验/min	2	3	8	15	16	16	16	16	16	16
与漆膜结合力/级	0	0	0	1	1	1	2	2	2	2

2.4 表调处理对磷化成膜过程的影响

磷化前工件的脱脂除锈处理不彻底将严重影响成膜进行,而处理时间过长又会导致过腐蚀和结晶组织粗大化。为此,可在其后辅加一道表调处理,以使基体表面磷化膜结晶细密均匀,加快磷化速度。试验采用自制 RE-1 稀土表调剂分别对 A3 钢基体表面进行 0、30、60、120s 调整后,进一步比较了其对应磷化膜的特性 (R2,40℃、3min),试验结果如表 2 所示。

表 2 不同表调时间下磷化膜的特性 (R2 磷化液,40℃磷化 3 min)

Table 2 Characteristic of zinc-phosphate coating obtained on A3 steel surface by RE-modified process

磷化膜特性	表调时间/s			
	0	30	60	120
外观	灰色,较均匀,粗大,不挂灰	灰色,均匀,细致,不挂灰	灰色,均匀,细致,不挂灰	灰色,晶粒较粗大,不挂灰
结合力	较好	好	好	好

图 2b、图 2c 分别给出了经过 60s 表调和未表调处理的磷化膜 SEM 形貌 (R2,40℃、4min)。对照表 2 给出的试验结果可知:采用 RE-1 进行表调处理有利于克服强碱或强酸处理的粗化效应,使工件与磷化槽液接触时立即开始着膜,大大加快了磷化膜的初期成膜速度,所生成的磷化膜结晶细致,与基底结合牢固。

2.5 优选磷化工艺的应用实效

针对冷轧 A3 钢基体,通过以上试验可优选出最佳 LZP 系列磷化液配方为 R2 (含 2g/L 稀土促进剂),磷化工艺参数为: (40±5)℃、3~4 min。表 3 比较了经新型 R2 磷化液以及该厂

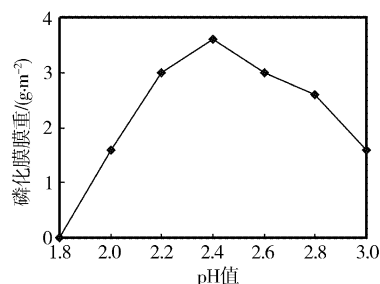


图 3 磷化液 pH 值对膜重的影响曲线 (LZP-2,40℃、3min)

Figure 3 Variation of coated phosphate (g/m^2) with pH value of phosphating solution

(见表 1)。按 GB/T 9286-98 测得,其与漆膜的结合力随磷化层膜厚的增加而降低。

借助扫描电镜 (SEM) 对不同处理时间下所得磷化膜的表面形貌进行观察,可以发现:磷化时间短,膜表面晶粒细致,但膜太薄、难以连成片,附着力较差;磷化时间过长,磷化膜增厚,成膜晶粒变得粗大。对照表 1 可知:该条件下,用于漆膜底层的磷化膜,其理想的磷化时间为 3~4min (对应膜厚约 3 μm),磷化膜连续覆盖基体 (见图 2b) 且结合特性良好。

现用铁系磷化液在 (40±5)℃ 下处理 3~4 min 后的成膜质量,其对应的磷化膜微观形貌如图 2b、图 2d 所示。结果表明:LZP 系列磷化液的成膜性好,其对应的磷化膜结晶细致、均匀完整,抗蚀性明显提高;与现用铁系磷化膜涂漆底层相比,其表面漆膜的结合性能更佳 (因磷化膜结晶颗粒小,与漆膜接触表面积大所致),所得漆膜附着力级别由 1 级提高到 0 级;且漆膜对应的其它诸项指标亦良好,如:其抗冲击性参照 GB/T 1732-93 的检测值为 50cm,耐蚀性参照 GB/T 1771-96 的检测值 >500h。

3 结 论

1) 冷轧 A3 钢薄板经 LZP 磷化液 40℃、3~4min 喷淋处理后可获得厚约 3 μm 的磷化膜,其结晶细小致密,抗蚀性佳,与基体结合力强;在线涂漆后所得漆膜抗冲击性、耐蚀性和附着性能良好。

2) LZP 系列磷化液组成:30g/L $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、10g/L H_3PO_4 (85%)、3g/L NaNO_3 、1.0~2.0 g/L 稀土促进剂,游离酸度 8~10 点,总酸度 28~30 点。使用该磷化液时,控制 pH 在 2.4 左右成膜特性最佳。稀土化合物的加入促进了成膜过程,并使膜的抗蚀性明显提高。磷化前进行表调有利于克服脱脂除锈引起的粗化效应。

3) 经高稳定性 LZP 新型锌系磷化液处理所获得的磷化膜, (下转第 88 页)

HNO ₃	500g/L
HF	100g/L
温度	室温
4) 浸锌	
NaOH	500g/L
ZnO	100g/L

注:第1次浸锌后用硝酸(HNO₃与H₂O的体积比为1:1,硝酸浓度为69%,比重1.4)除去锌层,然后再第2次浸锌。这样浸锌可得到细晶粒的浸锌层,保证得到结合力好、光亮致密的镀锌层。

5) 镀锌

ZnCl ₂	60~70g/L
KCl	180~220g/L
H ₃ BO ₃	25~35g/L
ZL-1 光亮剂	14~18mL/L
pH	5~6
温度	室温
J _k	1~4A/dm ²

6) 低铬酐五彩钝化

CrO ₃	3~5g/L
ZnSO ₄	12g/L
pH	1~2
温度	室温
时间	10~20min

7) 铬酸漂白(银白色)

CrO ₃	150~200g/L
BaCO ₃	12g/L
温度	室温
时间	10~20min

3 工艺说明及故障处理

1) 由于铝及铝合金是两性金属,在化学除油和弱腐蚀时,时间不宜过长,温度不宜过高。浸锌必须进行2次,第1次浸锌后用硝酸(硝酸与水的体积比为1:1)退除锌层,留下致密的二次浸锌晶核,以利于形成稳定致密的锌层。

2) 第2次浸锌时间不宜过长,以免造成过腐蚀。

3) 若铝件中含硅量高,出光时需提高HF的质量浓度。

4) 清洗必须彻底,必要时清洗数次,严禁将重金属离子带入镀液中。

5) 镀锌时,若工件较复杂,可以在前1~2min内用冲击电流(正常电流的2倍)冲镀,使深凹处沉积镀层,提高深度能力。

6) 电镀过程中应带电入槽,防止置换层产生,电镀过程中应防止中途断电。

7) 漂白钝化后一定要用沸腾的热水烫洗,以彻底除去夹带的六价铬有色膜,并迅速干燥。

(上接第81页)

表3 高耐蚀低温锌系磷化膜的技术指标

Table 3 Technology Index of Phosphate coating with high corrosion resistance at low temperature

检测项目	检测标准与方法	检测结果	
		LZP 磷化液	铁系磷化液
外观		灰色,均匀细致,不挂灰	兰色,均匀细致,不挂灰
膜厚/μm		2.5~4.5	2.1~4.0
组成相		Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·Zn ₂ Fe(PO ₄) ₂	FePO ₄
CuSO ₄ 点滴试验/s	GB/T 6807-86	120	80
3% NaCl 浸泡试验/h	GB/T 6807-86	≥6	≥2
自然防锈期/d	RH 50%~60%	≥20	≥10
切割试验	GB/T 1720-79	良好	合格
与漆膜的结合力/级	GB/T 9286-98	0	1

具有膜厚适中、耐腐蚀性高等特点,其技术指标能完全满足当前A3钢质家电外壳涂漆前处理的磷化技术要求,具有良好的实用性。

[参考文献]

- [1] 周漠银,方肖露. 金属磷化技术[M]. 北京:中国标准出版社,1999.3-33
- [2] Fedrizzi L, Defflorian F, Rossi S, et al. Study of the corrosion behaviour of phosphatized and painted industrial water heaters [J]. Progress in Organic Coating, 2001, 42(1/2): 65-74
- [3] Sinha P K, Feser R. Effects of steel surface composition on the surface and quality of phosphate coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 161: 158-168

- [4] 龚敏. 钢铁的中温磷化工艺[J]. 材料保护, 1994, 27(4): 27-28
- [5] 李宏亮,林宪章,明强. 金属工件涂装前常温锌基磷化处理[J]. 化学工程师, 1999, 13(6): 55-56
- [6] 朱立群,王建华,刘峰,等. 稀土复合作用下常温磷化工艺[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(4): 8-13
- [7] 许哲峰,郭太雄,刘珊. 磷化-钝化二合一处理工艺的研究[J]. 表面技术, 2006, 35(5): 45-47
- [8] 黄云飞. 室温快速低渣漆前磷化液[J]. 表面技术, 2000, 29(3): 38-39
- [9] John Donofrio. Zinc Phosphating [J]. Metal finishing, 2000, 98(6): 57-58, 60-73
- [10] 松田茂树. 低温磷化反应[J]. 实务表面技术(日), 1988, 35(1): 2