

环保型磷化促进剂的研究进展

李红玲¹, 张圣麟², 杨玉萍¹

(1. 新乡学院, 新乡 453000; 2. 河南师范大学, 新乡 453002)

[摘要] 介绍了近年发展起来的环保型无毒磷化处理技术及磷化促进剂, 主要从无亚硝酸盐磷化、稀土磷化及原位磷化 3 个方面对环保型磷化中促进剂的研究进展进行了详细的论述, 以期环保磷化有更好的发展。

[关键词] 环保; 无毒; 磷化促进剂; 进展

[中图分类号] TG178

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)02-0087-03

Research and Development of Environmentally-friendly Phosphating Accelerator

LI Hong-ling¹, ZHANG Sheng-lin², YANG Yu-ping¹

(1. Xinxiang Normal College, Xinxiang 453003, China; 2. Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

[Abstract] The recent advances of environmentally-friendly non-toxic phosphating processing technology and phosphating accelerator were described. The study development of accelerator for environmentally-friendly phosphating were discussed in detail mainly including three aspects: non-nitrite phosphating, rare-earth phosphating and insitu phosphating.

[Key words] environmental; non-toxic; phosphating accelerator; development

磷化处理是指用酸性磷酸盐溶液处理金属, 经过电化学反应使其表面形成一层主要由难溶磷酸盐组成的膜层。磷化是金属材料防腐的重要方法之一, 磷化处理主要用于: 涂漆底层、防锈、减摩润滑、电绝缘及表面装饰等。磷化处理中生成的磷化膜具有微孔结构吸附性能良好, 与基体结合牢固, 这是磷化处理的优点, 同时也是磷化得以广泛应用的根本。虽然磷化具有以上诸多优点, 但也存在很多其自身无法克服的弊端: 在磷化成膜过程中采用的促进剂多为亚硝酸盐, 传统的促进剂为亚硝酸钠。但是亚硝酸钠有毒, 在酸性溶液中不稳定, 容易分解易产生 NO_x 污染环境, 沉渣多, 易堵塞管道, 在生产工艺中需经常添加和测定。同时亚硝酸盐与胺类物质反应, 容易生成亚硝胺, 这是一种致癌物质; 同时与亚硝酸盐配合使用的还有镍、铬重金属等对人体有害物质。镍是磷化液中一个特别重要的成分, 镍的存在可以提高磷化膜的附着力, 增强防腐能力, 改善磷化膜的防护性、抗碱性和涂装性, 同时还可缩短磷化成膜时间, 加速磷化反应。但镍是有毒的, 同时有积累作用, 它的排放受到严格的限制, 在中、美、德等大多数国家均被列为严格控制的致癌物质, 我国目前的排镍标准是 1 mg/L, 因此无镍磷化成为人们研究的目标^[1]。铬酸盐具有优良的钝化性能, 金属磷化后

进行铬盐钝化, 可以提高防腐蚀能力。传统的钝化剂以铬酐或铬酸盐为主^[2-9], 世界上北美和欧洲大多数汽车厂采用铬钝化后处理, 日本和韩国则取消了磷化后的钝化工序, 六价铬有剧毒并有致癌作用, 同时含铬废水和残渣的处理费用十分昂贵, 因此无铬钝化是磷化后处理的发展方向; 磷化过程中还会或多或少产生有害气体及沉渣, 影响生产的正常进行。

近年来, 随着社会的健康及环保要求的不断提高, 强调工艺过程对操作人员更安全、无毒害等, 这些促使人们考虑采用环保型磷化工艺和磷化促进剂来替代传统的磷化工艺和亚硝酸盐促进剂, 由于磷化促进剂对磷化膜的形成及膜的质量有重要影响, 目前研究的热点主要集中开发研制无毒环保型磷化促进剂方面。本文主要从无亚硝酸盐磷化、稀土磷化及原位磷化 3 个方面对环保型磷化中的促进剂的研究进展进行了论述。

1 环保型磷化促进剂的研究进展

在磷化液中加入促进剂可以提高磷化反应的速度, 氧化剂是作为阴极去极化剂而在磷化配方中采用的一种化学反应型的加速剂, 主要作用是加速氢离子

[收稿日期] 2010-01-26

[基金项目] 河南省自然科学基金项目(200510476009)

[作者简介] 李红玲(1977-)女, 河南焦作人, 硕士生, 新乡学院讲师, 主要从事金属材料表面改性的教学和研究。

在阴极的放电速度,促使磷化第一阶段的酸蚀速度加快,因此可以称为金属腐蚀的催化剂。常用的氧化剂有硝酸盐、亚硝酸盐、双氧水、氯酸盐、溴酸盐、钼酸盐、碘酸盐、有机硝基化合物、有机过氧化物等。亚硝酸盐有毒,在酸性溶液中不稳定,同时亚硝酸盐与胺类物质反应,容易生成亚硝胺,这是一种致癌物质,对人体有害。国内外研究人员针对上述问题开发了一些无毒有机物磷化促进剂。

1.1 有机物促进剂磷化

目前生产线上使用较多的无亚硝酸盐促进剂主要有2种^[10],羟胺基化合物和 CN_4 有机促进剂,它们都属于有机物促进剂。

1) 内部促进剂。羟胺基化合物—硫酸羟胺(HAS),生产中反应产物为水和硫酸氨,污染物较少,一般无需单独添加,工艺操作简单,容易控制,但价格较高,其代表性的产品为Henkel公司的Granodine1994和Chemetall公司Bonder R 2325。据报道,HAS能扩大磷化液中锌含量的容忍范围,促进作用与亚硝酸盐相当,且无毒较稳定,生成的磷化膜结构为柱状或粒状,提高了膜的耐碱性^[11-12]。关于HAS促进剂的研究,国外进行得比较早,现在已经进入工业试用阶段。象德国拜尔汽车公司的下属生产厂在1996~1997年间就建立了世界上第一条无镍、无亚硝酸盐的磷化生产线,该线使用的就是含HAS的促进剂^[13]。据报道1996年欧洲已有十几条汽车线采用羟胺促进的磷化工艺^[14],研究表明该工艺所获得的膜层耐蚀性与亚硝酸盐工艺相当甚至更优于后者^[15]。肖先举等^[16]研制出以硫酸羟胺替代亚硝酸盐的无毒无污染的磷化液,其工艺参数为:pH2.0~2.5; H_3PO_4 217 g/L; NaH_2PO_4 40 g/L; ZnO 50 g/L; HAS 2~4 g/L; 络合剂乌托品 2 g/L; 植酸 1.5 g/L; 重金属添加剂(乙酸锰) 0.5 g/L; 磷化液温度 20~25 °C; 磷化时间 30 min。

2) 有机促进剂 CN_4 。最新开发的有机促进剂,能克服以上促进剂的多数缺点,反应产物无毒无害,且稳定、易控制、无须单独的中和剂,对促进剂点和游离酸有非常宽的控制范围,对促进剂每天只需测一次就可以,还可以在较低的温度下反应,浸渍使用时,在所有的底材上可以得到相同的膜厚,同时内腔的死角也能得到较好的处理。 CN_4 是悬浊液,单独滴加,在大多数情况下,可以取代传统的亚硝酸钠,其价格略高于亚硝酸盐,但远低于内部促进剂,应用前景非常广阔。代表产品是Chemetall和Bonder R 2226,目前在Audi公司,捷克大众等汽车厂广泛应用。

1.2 稀土磷化

磷化液中稀土元素的加入,可以大大缩短成膜过

程,主要是稀土的存在可使金属表面产生去极化作用从而加速阴极反应,同时稀土在金属表面形成凝胶起到晶核作用,加速了磷酸盐膜的形成。近年来的环保磷化研究中,邝炬炽等^[17]将稀土元素引入到磷化添加剂中,分别讨论了添加剂亚硝酸钠、钼酸钠、硝酸铈和硝酸钼对磷化膜形成的影响,结果表明:硝酸钼对提高不锈钢的耐蚀性的贡献较大,而硝酸铈对提高不锈钢基体的磷化速度与耐磨性能的贡献则更为显著。最近几年有人^[18-19]将稀土元素引入到磷化后处理工艺中,使用硝酸铈溶液对磷化热镀锌钢板进行封闭后处理,经扫描电镜和X射线能谱分析及耐腐蚀测试认为:使用硝酸铈封闭处理后,在锌层表面形成了由磷化膜和铈盐转化膜构成折连续完整的复合膜,稀土溶液后处理对磷化膜起到了很好的封闭、钝化作用,其耐蚀性显著优于常规铬酸盐钝化膜。张圣麟^[20]等人以 Y_2O_3 为添加剂,系统研究了6061铝合金磷酸盐转化成膜过程及成膜机理,就其耐蚀性能和与有机涂层间的结合力与传统铝合金表面处理工艺—磷酸—铬酸盐处理—进行了比较,研究结果表明:在实验所确定的工艺条件下,6061铝合金表面所形成的磷酸盐转化膜的相组成是 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $AlPO_4$ 和Zn,转化膜呈现晶态结构特征。磷酸盐是以化学键合的方式沉积在铝合金表面上。与传统钢铁材料的锌系磷酸盐转化处理不同的是,在铝合金表面磷酸盐转化膜中,有单质锌的存在。在含量为10~20 mg/L范围, Y_2O_3 在铝合金磷酸盐转化处理过程中起到了促进剂和形核剂的作用,有利于磷酸盐晶粒的形成、细化和均匀,使得在6061铝合金表面所制备出的磷酸盐转化膜的耐蚀性和涂装性能得到改进。朱立群^[21]等人以淀粉为原料,通过一系列化学反应后,再添加稀土(稀土的用量在20~40 mg/L),使它与一种含氮有机物发生共聚反应,得到一种新型稀土添加剂,在该促进剂下,得到的磷化膜的质量有很大的提高。同时张圣麟^[22]等人采用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)及能谱(EDX)和电化学研究的方法,研究了硝酸铈对6061铝合金锌系磷化成膜过程的影响,结果表明,少量的硝酸铈添加到磷化液中可以提高磷化成膜速度和细化晶粒,改变磷化膜的组成,硝酸铈具有良好载氧能力的促进剂,与在不含硝酸铈的磷化液中所形成的磷化膜相比,铝合金在含有硝酸铈磷化液中所形成的磷化膜具有较低的化学活性,其耐蚀性得到很大的提高。

1.3 原位磷化

原位磷化技术是将磷化试剂直接加入有机涂层中,在一道工序中同时完成以前多道工序的任务,其涂层的附着力和耐蚀性都明显提高,甚至超过六价铬钝

化的耐蚀性^[23]。原位磷化的特点是磷化成膜过程和有机涂层的形成过程在一道工序中同时完成,关键是磷化液的研制,原位磷化时先将磷化试剂加入到油漆中,磷化试剂在油漆中经过分散形成稳定的、均匀混合的成膜物质,然后将金属材料放入磷化液中,磷化试剂能和金属材料发生有效的化学反应,生成一层较薄的磷化膜,同时它和有机涂层生成了 P—O—C 共价键^[24],从而使有机涂层和金属基体牢固地结合起来。M. C. Whitten 等^[25]选择对甲苯磺酸、苯基膦酸作聚酯—氨基树脂的催化剂,其配方为:34% 聚酯树脂,12% 三聚氰胺树脂,40% 钛白粉,2% 丁醇,5% 丁氧基乙醇,1% 丁酮,6% 二甲苯,催化剂用量为油漆总质量的 1.5%。在铝表面涂刷磷化液,然后加热固化,对固化好的样品分别进行电化学阻抗、盐水浸渍、热分析等分析发现,加入原位磷化剂——苯基膦酸的样品,在铝的表面产生了化学键,形成了磷酸盐薄膜,电化学阻抗显示,含原位磷化剂的样品对铝有很好的防护作用,在 3% NaCl 溶液中浸渍 66 d 后,涂层仍然显示了与铝很好的粘合力。

2 结语

随着环境问题的日益突出,世界各国对环境保护越来越重视,促使科学家考虑使用环保涂装取代传统涂装,目前这已经成为了一种趋势和发展方向,实现涂装处理过程的无毒环保成为近期金属表面前处理领域及磷化后处理工艺的主要研究方向。

[参 考 文 献]

[1] Freeman D B. 磷化与金属预处理[M]. 北京:国防工业出版社,1989.

[2] Twite R L, Bierwagen G P. Review of Alternatives to Chromate for Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys [J]. Prog Org Coat, 1998, (2): 172—178.

[3] Rosa L De, Monetta T, Bellucci F, et al. The Effect of a Conversion Layer and Organic Coating on the Electrochemical Behavior of 8006 and 8079 Aluminum Alloys [J]. Prog Org Coat, 2002, (2): 153—60.

[4] Osborne J H. Observations on Chromate Conversion Coatings from a Sol-gel perspective [J]. Prog Org Coat, 2001, (4): 280—286.

[5] Prosek T, Thierry D. A Model for the Release of Chromate from Organic Coatings [J]. Prog Org Coat, 2004, (3): 209—217.

[6] Sinko J. Challenges of Chromate Inhibitor Pigments Replacement in Organic Coatings [J]. Prog Org Coat, 2001, (4): 267—282.

[7] Bethencourt M, Botana F J, Marcos M, et al. Inhibitor Properties of "green" Pigments for Paints [J]. Prog Org Coat, 2003, 46(4): 280—287.

[8] Fedrizzi L, Deflorian F, Rossi S, et al. Study of the Corrosion Behavior of Phosphatized and Painted Industrial Water Heaters [J]. Prog Org Coat, 2001, (1): 65—74.

[9] Zuberlewicz M, Gnot W. Mechanisms of Non-toxic Anticorrosive Pigments in Organic Waterborne Coatings [J]. Prog Org Coat, 2004, (4): 358—371.

[10] 陈慕祖, 陈卫华. 涂装前处理材料的最新成果 [J]. 上海涂料, 1999, (1): 36—38.

[11] 陈万章. 国外近期处理技术概况 [J]. 材料保护, 1990, 23(2): 118.

[12] Kramer Linda S. Process and Composition for Zinc Phosphate Coating: EP, 0315059 [P]. 1991.

[13] 肖鑫, 龙有前. 常温高稳定剂彩色磷化工艺研究 [J]. 电镀与精饰, 2001, 23(2): 9.

[14] Mats Eriksson. Quick Organic Phosphating at Room Temperature [J]. Metal Finishing, 1993, (5): 25—28.

[15] 肖先举, 唐学红. 环保型室温锌系磷化液的研制 [J]. 化学工程师, 2008, (3): 55—57.

[16] Gehmecker H. 目前与未来欧洲汽车业防腐蚀保护技术研究 [Z]. Chemetall GmbH 技术资料, 1998: 27—35.

[17] 邝钜焯, 朱恒祥, 稀土硝酸盐、亚硝酸钠和钼酸钠磷化对不锈钢表面的改善作用 [J]. 稀土, 2007, 28(1): 92—95.

[18] 孔纲, 林碧兰, 刘军, 等. 热镀锌层磷化膜硝酸铈后处理的研究 [J]. 材料保护, 2008, 41(2): 8—10.

[19] Lin Bi-lan, Lu Jin-tang, Kong Gang, et al. Composition and Performance of the Composite Coatings Obtained by Phosphating and Cerium Nitrate Post-sealing on Galvanized Steel [J]. Jorunul of Rare Earths, 2007, 25: 461—464.

[20] Zhang S L, Chen H H, Zhang X L, et al. Characteristics of Phosphate Coatings on AA6061 Using Yttrium Oxide as Additive [J]. Corrosion, 2008, 64(1): 30—34.

[21] 朱立群, 付宝智. 稀土复合作用常温磷化工艺的研究 [J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(4): 8.

[22] Zhang Sheng-lin, Zhang Xiao-lin, Chen Hua-hui, et al. The Role of Rare Earth Nitrate (REN) in Phosphating of Aluminum Alloy [J]. Metal Finishing, 2007, 105(6): 39—45.

[23] 郑顺兴. 漆前表面预处理技术的发展 [J]. 表面技术, 2004, 33(1): 1—3.

[24] Lin C T. Green Chemistry in Situ Phosphatizing Coatings Progress in Organic Coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 42(14): 226—235.

[25] Whitten M C, Burke V J. Simultaneous Acid Catalysis and in Situ Phosphatization Using a Polyester-melamine Paint: A Surface Phosphatization Study [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(22): 3671—3679.