

免水洗常温热镀锌表面磷化技术研究

欧阳君君, 周莉

(深圳大学, 深圳 518060)

[摘要] 以磷酸、氧化锌、磷酸二氢锰、钼酸铵和硝酸钙等为原料,通过正交试验等方法开发了一种磷化后免水洗的常温热镀锌表面磷化液。研究了磷化液的 pH 值、磷化温度、磷化时间以及自干时间等对磷化膜质量的影响。结果表明:磷化液 pH 值为 2.6~3.3,在 5~40 °C 浸渍磷化 7~10 min,自然干燥 3 h 可获得磷化后工件免水洗的磷化膜。磷化膜的耐蚀时间超过 50 s,喷涂铁红环氧底漆后的漆膜附着力达 1 级。

[关键词] 磷化液;热镀锌;免水洗;常温

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)01-0089-03

Study on Hot Galvanized Surfaces Phosphating Technology without Washing at Room Temperature

OUYANG Jun-jun, ZHOU Li

(Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

[Abstract] A clean surfaces phosphating solution of hot galvanizing without washing was designed to H_3PO_4 , ZnO , $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ by orthogonal test method. The effects of different pH value, phosphate temperature, the self dry time, and phosphate time on the phosphating coating properties were analyzed. The results showed that when the pH value from a range of 2.6~3.3, the phosphating temperature from a range of 5~40 °C, the wash-free phosphate coating was obtained after being immersed in the phosphating solution for 7 to 10 minutes and drying for 3 h. The time of resist corrosion for phosphate coating was more than 50 s. Its cling force reached 1st grade after spraying epoxy resin antirust of iron oxide red.

[Key words] phosphating solution; hot galvanizing; washing-free; room temperature

锌的标准电极电位负于铁,在水和潮湿的空气中,锌层对钢基具有电化学保护作用和机械保护作用,可以延长钢材的使用寿命,已在汽车、机械、家电、化工行业广泛应用。磷化膜可以作为涂装底层以提高涂层与基体间的结合力和涂层的耐蚀性能,镀锌钢板涂装前必须进行磷化处理,以保证涂层的结合力、耐蚀性和装饰性^[1-2]。磷化技术正朝着环保型促进剂取代亚硝酸盐^[3],无污染、低毒、节能环保的方向发展^[4]。目前,热镀锌板磷化后一般需要一道或多道水洗甚至去离子水洗^[1-2,5],如果磷化后可免水洗,工件表面残存的磷化液用于成膜,可显著减少污染物排放,明显节约资源,增加磷化膜的厚度和耐蚀性能^[6-7]。文中研制了一种磷化后工件免水洗的清洁型镀锌表面磷化液,并对磷化速度和磷化膜性能进行了研究。

1 实验

1.1 材料

工业磷酸(质量分数为 85%),贵州黔能天和磷业有限公司;磷酸二氢锰(C. P. 级),国药集团化学试剂有限公司;氧化锌(纯度 99.7%),东台市鸿源化工有限公司;工业钼酸铵(纯度 99%),安徽江堰第二化工厂;硝酸钙(A. R. 级),天津市大茂化学试剂厂;重铬酸钾(A. R. 级),长沙延安风化学试剂有限公司。

1.2 磷化膜制备

热镀锌试片按“常温脱脂→水洗→活化→水洗→磷化→自然干燥”的工艺制备,然后在空气中自然干燥 3 h,检测磷化膜的性能。

常温脱脂液配方:十二烷基硫酸钠 20 g/L,十二烷

[收稿日期] 2011-11-14; **[修回日期]** 2011-12-12

[作者简介] 欧阳君君(1987—),女,湖南人,硕士生,主攻复合材料。

[通讯作者] 周莉(1960—),女,山东人,教授,主要研究方向为复合材料。

基苯磺酸钠 10 g/L, JFC-1 非离子表面活性剂 10 g/L, 纯碱 5 g/L, EDTA 二钠盐 1 g/L。

活化液配方: 30 mL/L 浓硫酸。

1.3 磷化膜性能检验

1) 膜外观: 磷化膜应呈彩色, 结晶应连续、细密、均匀, 不允许有绿斑、表面挂灰、残余空白或锈渍等缺陷。

2) 膜质量: 将磷化的热镀锌试片干燥后, 用分析天平称量准确至 0.1 mg, 再浸入 30 ℃ 的 20 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 和 490 g/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液中退膜 15 min, 取出后立即用自来水和蒸馏水冲洗, 干燥后称量^[8]。

3) 耐蚀时间的测定: 在 15~35 ℃ 下, 将 41 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 35 g/L NaCl 及 13 mL/L HCl (0.10 mol/L) 的混合溶液 1~2 滴滴到磷化膜表面, 记录液滴变成淡红色的时间。

4) 附着力: 按照 GB 1720—79, 在干燥磷化后的热镀锌试片上刷涂一层 25~30 μm 厚的铁红环氧底漆, 然后测定漆膜附着力。

2 实验结果与讨论

2.1 正交试验确定磷化液的配方

根据磷化液分子均能参加成膜反应且产物为磷化膜、水、沉渣的原则, 选择磷酸、磷酸二氢锰、硝酸钙和氧化锌为主要成膜物, 钼酸铵为磷化促进剂, 并加入少量成膜助剂稳定磷化液。通过单因素法得到免水洗镀锌表面磷化液的基础配方: 6.0~10.0 g/L 磷酸, 10.4~17.3 g/L 磷酸二氢锰, 4.0~6.0 g/L 六水合硝酸钙, 1.3 g/L 氧化锌, 0.4 g/L 钼酸铵, 0.3 g/L 成膜助剂。

采用正交试验优化基础配方: 将磷酸(磷酸二氢锰中的磷酸)、钼酸铵、 Mn^{2+} 和硝酸钙列为 4 个因素, 分别以 A, B, C, D 表示, 采用 3 个水平, 根据 JB/T 7510—94 的正交列表 $L_9(3^4)$ 来设计实验。正交试验情况与结果见表 1。

由表 1 可知, 适宜的磷化液配方为 A3B2C2D3。其中, 影响最大的因素是硝酸钙, 其次是磷酸、磷酸二氢锰, 影响最小的是钼酸铵。

2.2 工艺参数的影响

热镀锌试片浸入温度为 30 ℃、pH 值为 3.0 的磷化液中磷化 5 min, 然后自然干燥 3 h, 得到彩色、致密、均匀、无质量缺陷的磷化膜。喷涂底漆后的漆膜附着力为 1 级。

分别改变磷化液的 pH 值、磷化温度、磷化时间和

干燥时间, 其对磷化膜耐蚀性的影响见图 1—4。

表 1 正交试验及结果

Tab.1 The orthogonal tests and its results

序号	因素				耐蚀	
	磷酸 /(g·L ⁻¹)	钼酸铵 /(g·L ⁻¹)	Mn^{2+} /(g·L ⁻¹)	硝酸钙 /(g·L ⁻¹)	时间 /s	得分
1	18.8	0.4	1.5	4.0	59	73.8
2	18.8	0.5	2.0	5.0	65	81.3
3	18.8	0.6	2.5	6.0	68	85.0
4	20.0	0.4	2.0	6.0	78	97.5
5	20.0	0.5	2.5	4.0	63	78.8
6	20.0	0.6	1.5	5.0	60	75.0
7	21.2	0.4	2.5	5.0	70	87.5
8	21.2	0.5	1.5	6.0	80	100.0
9	21.2	0.6	2.0	4.0	68	85.0
K_1	240.1	249.8	248.8	237.6		
K_2	251.3	260.1	263.8	234.8		
K_3	263.5	245.0	242.3	282.5		
优水平	A3	B2	C2	D3		
R	23.4	14.9	21.5	47.7		

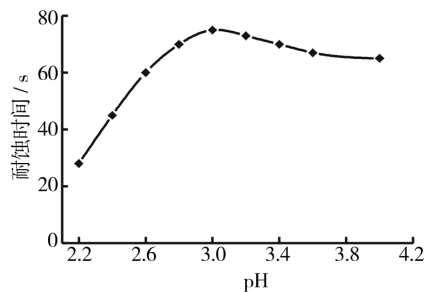


图 1 pH 值与膜耐蚀时间的关系

Fig.1 The relationship between pH value and rust-resistant time

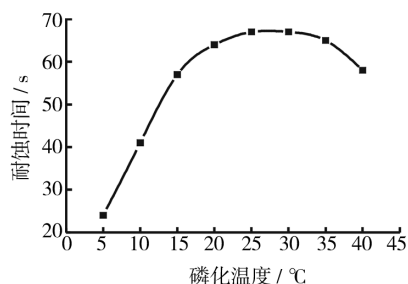


图 2 磷化温度与膜耐蚀时间的关系

Fig.2 The relationship between phosphate temperature and rust-resistant time

从 4 个图可知:

1) 磷化膜的耐蚀时间先随 pH 值的升高而快速增加, 当 pH 达到 3.0 时稍有下降。pH 值太低, 钢铁基体腐蚀过快, 磷化膜难以生成; pH 大于 3.4 时有白色沉渣产生, 磷化液不稳定。因此, 磷化的适宜 pH 值为 2.6~3.3。

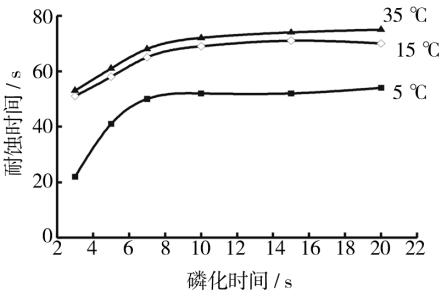


图 3 磷化时间与膜耐蚀时间的关系

Fig. 3 The relationship between phosphate time and rust-resistant time

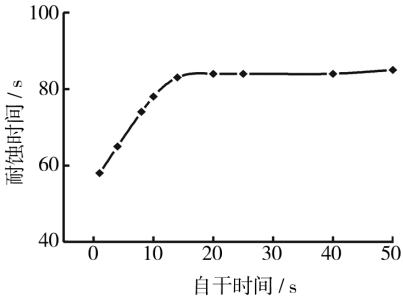


图 4 干燥时间与膜耐蚀时间的关系

Fig. 4 The relationship between dry time and rust-resistant time

2) 磷化膜的耐蚀时间, 25 °C 以下随磷化温度的升高而增加, 25~35 °C 之间变化不大, 高于 35 °C 时磷化膜的耐蚀时间随着温度的升高而下降。

3) 磷化膜的耐蚀时间先随磷化时间的增加而快速增加, 磷化 7 min 后变化不大, 磷化 10 min 趋于稳定。因此, 一般应磷化时间 7~10 min。

4) 随着自干时间的增加, 磷化膜的耐蚀时间逐渐提高。当自干时间达到 8 h 后, 耐蚀时间增加幅度很小。

2.3 磷化时间与磷化膜质量的关系

热镀锌试片浸入 pH 值为 3.0、温度为 30 °C 的磷化液中磷化 5 min, 自然干燥 3 h, 得到外观合格的磷化膜。磷化时间对磷化膜质量的影响见图 5。

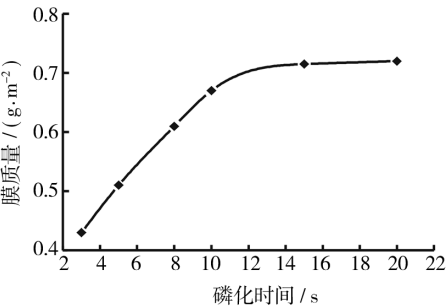


图 5 磷化时间与膜质量的关系

Fig. 5 The relationship between phosphate time and weightiness

2.4 磷化液寿命的影响

磷化液 pH 值为 3.00, 总酸度为 23.00 点, 20 °C 下将镀锌板试片进行浸渍磷化 7 min, 磷化 1.0 m²/L 后, 再测其 pH 值为 3.05, 总酸度为 19.73 点, 没有沉渣。磷化液寿命对磷化膜耐蚀时间(耐蚀时间的测定见 1.2 章节, 全文同)的影响见表 2。结果表明, 磷化面积在 0.5~0.7 m²/L 时, 磷化液有较好的磷化效果, 因此磷化面积超过 0.7 m²/L 后需要补充浓缩液。

表 2 磷化液的寿命与耐蚀时间的关系

Tab. 2 The relationship between application time and rust-resistant time of phosphating solution

已磷化面积/(m ² ·L ⁻¹)	0.1	0.3	0.5	0.7	0.8	0.9	1.0
耐蚀时间/s	82	78	71	65	56	50	43

3 结论

免水洗常温热镀锌板磷化液由磷酸 10.0 g/L、氧化锌 1.3 g/L、硝酸钙 6.0 g/L、磷酸二氢锰 13.8 g/L、钼酸铵 0.5 g/L、成膜助剂 0.3 g/L 构成; 磷化液 pH 值为 2.6~3.3, 浸渍磷化 7~10 min, 可生成均匀、致密、无表面缺陷的彩色磷化膜; 相邻两次补充浓磷化液之间可磷化 0.7 m²/L 左右。磷化沉渣少, 磷化前免表面调整, 磷化后工件免水洗, 磷化液中不含亚硝酸盐和第一类重金属, 磷化膜的耐蚀时间超过 50 s, 喷涂底漆后的漆膜附着力为 1 级。

[参 考 文 献]

[1] 王国华. 镀锌层磷化工艺的研究[J]. 表面技术, 2009, 38(6): 65—66.
[2] 王志强, 李妍, 季凌. 中温磷化取代高温磷化的可行性研究[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 64—67.
[3] 李红玲, 张圣麟, 杨玉萍. 环保型磷化促进剂的研究进展[J]. 表面技术, 2010, 39(2): 87—89.
[4] 黎成勇, 余取民, 刘琳琪. 清洁型铁系磷化膜的常温制备与表征[J]. 表面技术, 2010, 39(2): 67—69.
[5] 晁兵, 陆东方. 热浸镀锌金属构件涂装中的磷化处理[J]. 中国涂料, 2008, 23(8): 55—57.
[6] 余取民, 廖兴盛, 黎成勇, 等. 免水洗钼盐改性常温复合磷化液研究[J]. 材料保护, 2010, 43(11): 47—49.
[7] 余取民, 刘琳琪, 杨建. 钼盐改性清洁型常温锌锰系磷化液[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(9): 712—714.
[8] 沈品华, 屠振密. 电镀锌及锌合金[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 191.