

钢铁表面硅锰钼系化学转化膜的研究

张巧云, 陈泽民, 李天姿

(廊坊师范学院 化学与材料科学学院, 河北 廊坊 065000)

摘要: **目的** 通过研究硅锰钼系转化膜的新工艺, 获得性能优良的膜层。**方法** 采用单因素实验确定工艺条件, 通过电化学方法研究成膜过程, 采用盐雾实验检验膜层的耐蚀性能, 采用划格法测试附着力, 采用测厚仪测量膜厚, 使用扫描电镜观察试样的表面形貌。**结果** 筛选出最佳工艺条件为: 磷酸二氢锰 2.0 g/L, 钼酸钠 4 g/L, 单宁酸 0.4 g/L, 氟化钠 1.6 g/L, 氟硅酸 3 mL/L, pH=5, 成膜时间 8 min。所得转化膜均匀, 呈非晶态, 平均厚度为 2.0 μm , 与基体的附着力达到 0 级。**结论** 硅锰钼系转化膜的制备工艺中无促进剂亚硝酸钠, 所得转化膜的厚度、耐腐蚀性及附着力能满足生产需要。

关键词: 钢铁表面; 硅锰钼系转化膜; 耐蚀性

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0091-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.016

Silicon Manganese Molybdenum Chemical Conversion Coating on Surface of Steel

ZHANG Qiao-yun, CHEN Ze-min, LI Tian-zi

(School of Chemistry and Material Science, Langfang Teachers College, Langfang 065000, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain high performance film by studying new process of silicon manganese molybdenum conversion coating. Single factor experiment was performed to determine process conditions. Film-forming process was studied in electrochemical method. Corrosion resistance of the film was tested by performing salt spray test. Adhesion, film thickness and surface morphology of the film was measured by performing cross cut test, using thickness gauge and SEM. Optimal process conditions were selected as: manganese dihydrogen phosphate of 2.0 g/L, sodium molybdate of 4 g/L, tannin of 0.4 g/L, sodium fluoride of 1.6 g/L, fluosilicate of 3 mL/L, pH of 5 and film-forming time of 8 min. The as-prepared conversion coating was amorphous and uniform, average thickness was 2.0 microns, adhesion to the substrate reached grade 0. No sodium nitrite accelerator is used in the preparation process of silicon manganese molybdenum conversion coating. Thickness, corrosion resistance and adhesion of the as-prepared conversion film meet production needs.

KEY WORDS: steel surface; silicon manganese molybdenum conversion film; corrosion resistance

收稿日期: 2017-07-01; 修订日期: 2017-10-12

Received: 2017-07-01; Revised: 2017-10-12

基金项目: 廊坊师范学院青年基金 (LSZQ201301)

Fund: Supported by the Young Fund of Langfang Teachers College (LSZQ201301)

作者简介: 张巧云 (1981—), 女, 硕士, 主要研究方向为金属表面处理。

Biography: ZHANG Qiao-yun(1981—), Female, Master, Research focus: metal surface treatment.

通讯作者: 陈泽民 (1956—), 男, 教授, 主要研究方向为金属表面处理。

Corresponding author: CHEN Ze-min(1956—), Male, Professor, Research focus: metal surface treatment.

目前,钢铁涂装前的表面处理主要采用锌系磷化工艺^[1-3],该工艺含有的亚硝酸盐促进剂^[4]遇酸不稳定且易对人体造成危害,会产生大量沉渣。因此,研究一种不含亚硝酸盐的化学转化膜技术来代替传统的磷化处理工艺已成为国内外在该领域的研究热点^[5-10]。硅烷偶联剂转化膜具有优异的防腐性能^[11-12],但其水解过程易发生自身聚合反应,影响其使用寿命,且对涂料具有较强的选择性。氟锆酸盐转化膜则与涂层附着力较差^[13-14],而稀土盐转化膜、植酸转化膜的耐腐蚀性较差^[15]。

本研究通过理论分析和实验探索,优化出了硅锰钼系成膜液,并通过对其耐蚀性和附着力测试,探索出了一种耐蚀性好、附着力强的钢铁表面处理工艺。

1 实验部分

1.1 化学转化膜的制备

在 250 mL 烧杯中加入定量的磷酸二氢锰,搅拌至溶解。再加入定量的钼酸钠,搅拌至溶解。然后,加入定量的单宁酸和氟化钠,最后滴加定量氟硅酸,加水至 250 mL,搅拌均匀即可得到成膜液(各原料的加入量由单因素实验确定)。将 20#钢(100 mm×50 mm×1 mm)放入 5%的 LS-206 除油剂工作液中 10~15 min,水洗后,再将其放入成膜液中(时间由单因素实验确定),水洗后晾干备用。

1.2 化学转化膜的性能测试

采用两电极体系,饱和甘汞电极为参比电极,经除油剂处理后的试片(裁制成 12 cm×1.5 cm)为工作电极,成膜液为工作液,用 CH660C 电化学工作站测定成膜过程的开路电位随时间的变化曲线。按照 GB/T 10125—1997 测试化学转化膜的耐蚀性。对按处理工艺处理后的试片按 GB/T 9286—1998《色漆和清漆 漆膜的划格试验》测试转化膜与钢铁基体的附着力。

将形成转化膜的试片进行静电喷涂,在 200 °C 下固化 10 min,按 GB/T 9286—1998《色漆和清漆 漆膜的划格试验》和 GB/T 1732—1993《漆膜耐冲击测定法》测试涂层附着力和抗冲击性。采用德国尼克斯 QNIX4500 涂层测厚仪测量膜厚。

采用北京中科科仪公司 KYKY-EM3900 扫描电镜(SEM)观察试样的表面形貌,采用 NORAN SYSTEM 7 能谱仪(EDS)对试样进行元素分析。

2 结果与讨论

2.1 成膜时间的影响

图 1 为成膜过程的开路电位随时间的变化曲线。由图可见,成膜开始阶段的电位上升迅速,电极电位

由最初的-0.6346 V 在 180 s 内上升至-0.5832 V,这一过程是膜的重要生长过程。180 s 后的 300 s 内,电极电位缓慢上升至-0.5799 V,然后处于相对稳定状态。随着时间的延长,电位逐渐变正,说明转化膜的耐蚀能力逐渐增强。其中,360 s 以后电位增加缓慢,说明膜的形成和脱落过程近似达到动态平衡。600 s 以后电位基本不变,趋于稳定,可认为转化膜已经形成。所以,适宜的成膜时间为 6~10 min。通过开路电位随时间变化的曲线来看,该研究的成膜过程主要是通过吸附作用完成的。

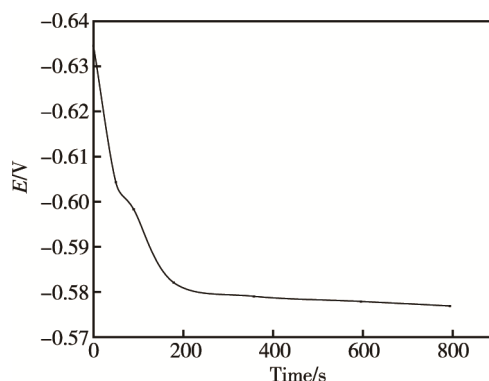


图 1 电位-时间曲线
Fig.1 Potential-time curve

2.2 氟化钠的影响

氟化钠可以引入氟离子,活化钢铁表面,同时可以促进单宁酸在活性表面的吸附,进而促进转化膜的形成。固定磷酸二氢锰、钼酸钠、单宁酸的质量浓度分别为 1.6、4、0.4 g/L,氟硅酸的体积浓度为 4 mL/L,改变氟化钠的质量浓度分别为 0.8、1.2、1.6、2、2.4、2.8 g/L,用酒石酸(酒石酸可以有效调节溶液的 pH,能稳定溶液且不影响膜的形成过程)或氢氧化钠调节 pH 至 4,成膜时间为 8 min,考察了氟化钠用量对膜层耐蚀性的影响,结果如图 2 所示。

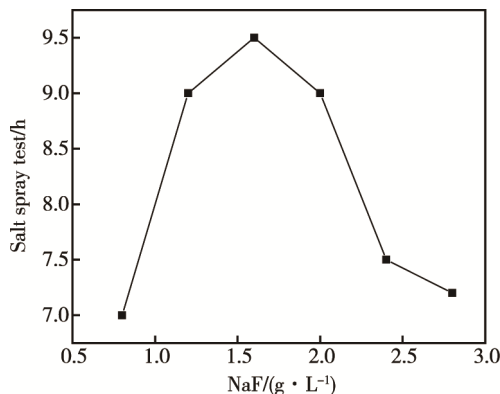


图 2 氟化钠对耐蚀性影响
Fig.2 Effect of NaF on corrosion resistance

由图 2 可见,随着氟化钠加入量的增加,膜层的耐蚀性先增加后减少,当氟化钠的质量浓度为 1.6

g/L, 耐蚀性最好。这是因为氟化钠的加入量较少时, 不能充分活化基体, 所得膜层的耐蚀性较差。继续增加氟化钠的加入量, 导致氟离子过量, 从而使 Fe^{3+} 形成 FeF_6^{3-} , 减少了游离的金属离子, 抑制了成膜反应的进行, 降低了转化膜的耐蚀性能。所以, 适宜的氟化钠质量浓度为 1.6 g/L。

2.3 单宁酸的影响

固定磷酸二氢锰、钼酸钠、氟化钠的质量浓度分别为 1.6、4、1.6 g/L, 氟硅酸的体积浓度为 4 mL/L, 改变单宁酸的质量浓度分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1 g/L, 用酒石酸或氢氧化钠调节 pH 至 4, 成膜时间为 8 min, 考察了单宁酸含量对膜层耐蚀性的影响, 结果如图 3 所示。

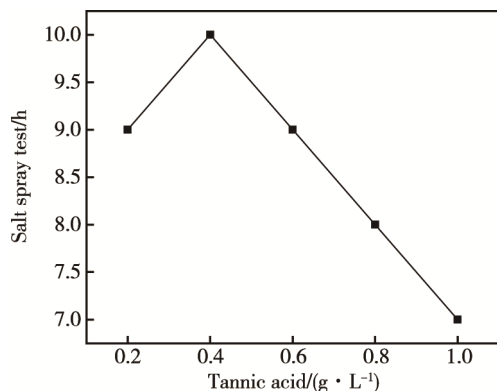


图 3 单宁酸对耐蚀性影响

Fig.3 Effect of tannic acid on corrosion resistance

由图可见, 随着单宁酸质量浓度的增加, 膜层的耐蚀性先增加后降低。这是因为单宁酸含有大量的羟基, 起始阶段, 溶液界面处的氢离子减少, 溶液酸度降低, 局部 OH^- 瞬间升高, OH^- 与单宁酸多羟基 H 结合脱水, 使单宁酸中的氧与活性基体 Fe 结合形成化学吸附膜, 从而增强了钢铁表面的耐蚀性。但随着单宁酸加入量的继续增加, 单宁酸在钢铁表面达到单层饱和吸附, 再增大其吸附量会导致形成的化学吸附膜疏松, 从而降低耐蚀性。由此选择单宁酸的质量浓度为 0.4 g/L。

2.4 氟硅酸的影响

固定磷酸二氢锰、钼酸钠、单宁酸、氟化钠的质量浓度分别为 1.6、4、0.4、1.6 g/L, 改变氟硅酸的体积浓度分别为 1、2、3、4、5、6 mL/L, 用酒石酸或氢氧化钠调节 pH 至 4, 成膜时间为 8 min, 考察了氟硅酸含量对膜层耐蚀性的影响, 结果如图 4 所示。由图可见, 随着氟硅酸含量的增加, 膜层的耐蚀性先增大后降低。

分析其原因, 氟硅酸在钢铁表面的作用机理为:

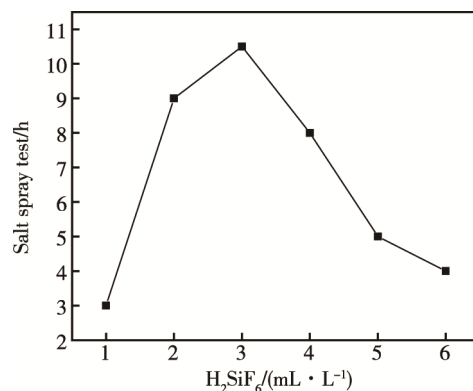
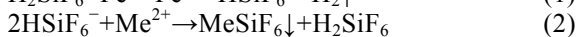
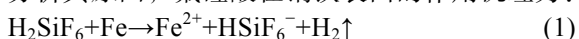


图 4 氟硅酸对耐蚀性影响

Fig.4 Effect of H_2SiF_6 on corrosion resistance

其中, 反应 (1) 可减少钢铁表面的氢离子, 反应 (2) 可在基体表面生成难溶物。当氟硅酸含量较少时, 反应 (1) 不能充分进行, 造成反应 (2) 不能发生, 基材上无膜层保护, 耐蚀性极差。随着氟硅酸的加入, 反应 (2) 进行的程度增加, 基材上覆盖了膜层, 耐蚀性也随之增加。但当加入量达到一定值时, 氟硅酸饱和后会抑制反应 (2) 的发生, 导致耐蚀性降低。因此, 氟硅酸适宜的体积浓度是 3.0 mL/L。

2.5 磷酸二氢锰的影响

固定钼酸钠、单宁酸、氟化钠的质量浓度分别为 4、0.4、1.6 g/L, 氟硅酸的体积浓度为 3 mL/L, 改变磷酸二氢锰的质量浓度分别为 0.8、1.2、1.6、2、2.4、2.8 g/L, 用酒石酸或氢氧化钠调节 pH 至 4, 成膜时间为 8 min, 考察了磷酸二氢锰对膜层耐蚀性的影响, 实验结果如图 5 所示。由图可见, 随着磷酸二氢锰含量的增加, 膜层耐蚀性先增大后减小。

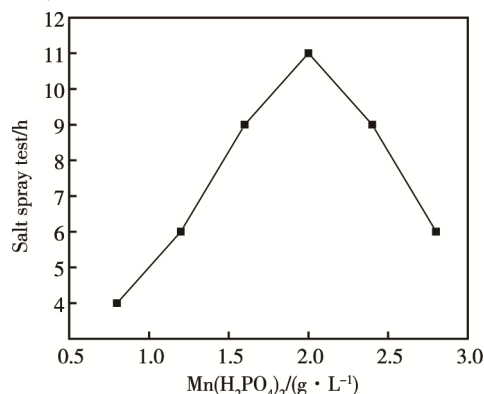
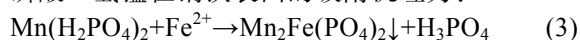


图 5 磷酸二氢锰对耐蚀性影响

Fig.5 Effect of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ on corrosion resistance

磷酸二氢锰在钢铁表面的吸附机理为:



当磷酸二氢锰加入量较少时, 抑制反应 (3) 的进行, 膜层耐蚀性较差。随着磷酸二氢锰加入量的增加, 反应 (3) 不断进行, 膜层耐蚀性呈现上升趋势, 但当其质量浓度大于 2.0 g/L 时, 反应 (3) 的速度较快, 致使膜层结构疏松。适宜的磷酸二氢锰质量浓度

为 2.0 g/L。

2.6 钼酸钠的影响

钼酸钠具有氧化性,可以与基体或其他离子发生反应,生成不溶性物质,在钢铁表面形成一层难溶解的保护膜,以阻止介质对钢铁的腐蚀,起缓蚀剂的作用。固定磷酸二氢锰、单宁酸、氟化钠的质量浓度分别为 2、0.4、1.6 g/L,氟硅酸的体积浓度为 3 mL/L,改变钼酸钠的质量浓度分别为 1、2、4、6、8、10 g/L,用酒石酸或氢氧化钠调节 pH 至 4,成膜时间为 8 min,考察了钼酸钠对膜层耐蚀性的影响,实验结果如图 6 所示。

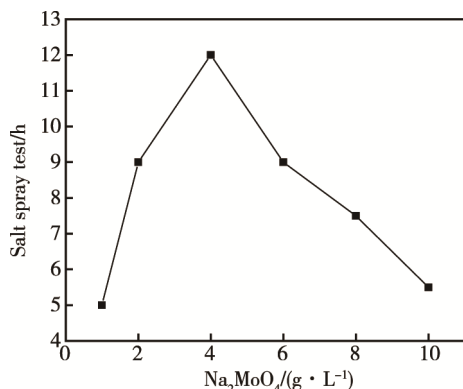


图 6 钼酸钠对耐蚀性影响

Fig.6 Effect of Na₂MoO₄ on corrosion resistance

由图可见,钼酸钠的浓度较低时,膜层耐蚀性较低。随着其加入量的增加,膜层耐蚀性逐渐增强。但是,钼酸钠加入量过多时,耐蚀性反而降低。这可能是因为共沉淀膜中的钼酸盐比例偏多,而膜中其他成分比例减少,使膜层致密度降低。所以,适宜的钼酸钠质量浓度为 4 g/L。

2.7 pH 的影响

固定磷酸二氢锰、钼酸钠、单宁酸、氟化钠的质量浓度分别为 2、4、0.4、1.6 g/L,氟硅酸的体积浓度为 3 mL/L,用酒石酸或氢氧化钠调节 pH,改变溶液 pH 分别为 3、4、5、6、7,成膜时间为 8 min,考察了 pH 值对膜层耐蚀性的影响,实验结果如图 7 所示。

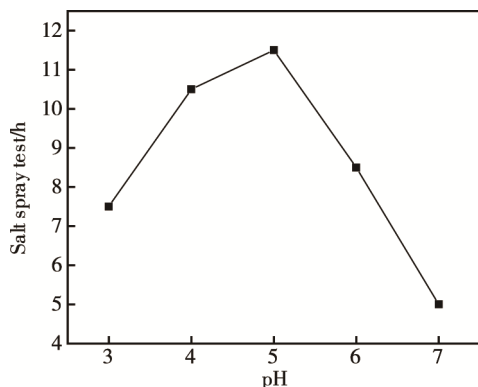


图 7 pH 对耐蚀性影响

Fig.7 Effect of pH on corrosion resistance

通过初步实验探索发现,只有酸性环境才能保证成膜液的稳定和膜的形成。当 pH 值小于 3 时,以钢铁腐蚀反应(1)为主,处于不成膜状态。随着 pH 值的增加,反应(2)进行的程度增加,耐蚀性也随之增加。当 pH 值大于 5 时,抑制反应(2)发生,耐蚀性反而降低。因此,初步实验得到的 pH 值是 5。

2.8 涂层附着力及膜厚

按筛选出的最佳工艺配制成膜液,按 1.1 流程处理试片,按 1.2 测试附着力和膜层厚度。结果显示化学转化膜与钢铁基底的附着力为 0 级,转化膜与涂料的附着力为 0 级,抗冲击性为 50 kg·cm,转化膜的平均厚度为 2.0 μm。

2.9 转化膜的微观形貌及元素组成

按筛选出的最佳工艺配制成膜液,按 1.1 流程处理试片,并裁成 5 mm×5 mm 的规格进行 SEM 扫描,结果如图 8 所示。在图中可观察到钢铁表面生成了一层均匀的非晶态膜。

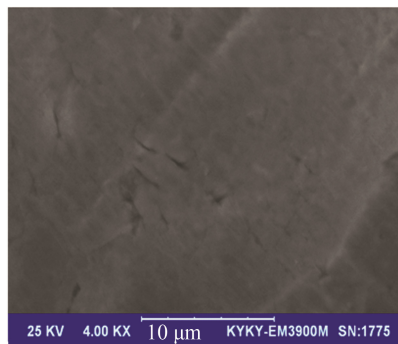


图 8 化学转化膜的 SEM

Fig.8 SEM of chemical conversion coating

采用 Noran System 7 型能谱仪测试膜层的元素组成,结果见表 1。表 1 中出现的 Fe 是基底, F、O、C、Si、P、Mn、Mo 则是参与成膜的元素,根据各元素含量推测薄膜表面由 $\text{FeMn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{MoO}_4)_3 \cdot \text{MnSiF}_6 \cdot \text{C}_{26}\text{O}_{46}\text{H}_{27}$ 组成。

表 1 膜层元素组成

Tab.1 Elementary composition of coating

元素	F	C	O	Si	P	Mn	Fe	Mo
质量分数/%	4.33	1.34	8.61	1.06	2.02	5.20	75.50	1.93

3 结论

1) 通过大量的实验探索和单因素影响分析,优化出了一种制备硅锰钼系化学转化膜的工艺,成膜液的最佳组成配比及工艺条件为:磷酸二氢锰 2.0 g/L,钼酸钠 4 g/L,单宁酸 0.4 g/L,氟化钠 1.6 g/L,氟硅酸 3 mL/L, pH=5, 室温,成膜时间 8 min。

2) 配制处理液的工艺简单, 得到的成膜液性能稳定, 能形成致密的非晶态转化膜。由于转化膜比较致密, 所以在一定程度上可以提高钢铁基体的防腐能力和涂层附着力, 可与涂装工艺配合使用。

参考文献:

- [1] NIU L Y, JIANG Z H, LI G Y, et al. A Study and Application of Zinc Phosphate Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(9): 3021-3026.
- [2] PALRAJ S, SELVARAJ M, JAYAKRISHNAN P. Effect of Phosphate Coatings on the Performance of Epoxy Polyamide Red Oxide Primer on Galvanized Steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 54(1): 5-9.
- [3] ABDALLA K, RAHMAT A, AZIZAN A. The Effect of pH on Zinc Phosphate Coating Morphology and Its Corrosion Resistance on Mild Steel[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 626: 569-574.
- [4] FANG Feng, JIANG Jing-hua, TAN Shu-yong, et al. Characteristics of a Fast Low-temperature Zinc Phosphating Coating Accelerated by an ECO-friendly Hydroxylamine Sulfate[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204(15): 2381-2385.
- [5] 方景礼, 方欣. 无磷涂装预处理新工艺[J]. *电镀与涂饰*, 2011, 30(4): 77-80.
FANG Jing-li, FANG Xin. New Non-phosphorus Coating Pretreatment Process[J]. *Electroplating & Finishing*, 2011, 30(4): 77-80.
- [6] 刘茜, 陈频. 新型环保前处理技术[J]. *涂料技术与文摘*, 2014, 35(12): 30-32.
LIU Qian, CHEN Pin. Innovative Eco-friendly Surface Pretreatment[J]. *Coatings Technology & Abstracts*, 2014, 35(12): 30-32.
- [7] 陈频, 王昕. 金属表面化学转化膜相关技术的现状分析[J]. *金陵科技学院学报*, 2013, 29(4): 24-27.
CHEN Pin, WANG Xin. The Analysis of the Techniques about Chemical Conversion Film on Metal Surface[J]. *Journal of Jinling Institute of Technology*, 2013, 29(4): 24-27.
- [8] 朱日东. 家电行业无磷涂装前处理剂[J]. *电镀与涂饰*, 2013, 32(11): 69-72.
ZHU Ri-dong. Phosphorus-free Coating Pretreatment Agents for Household Appliance Industry[J]. *Electroplating & Finishing*, 2013, 32(11): 69-72.
- [9] 刘海峰, 胡虎, 王子建, 等. 无磷涂装前处理技术在汽车涂装中的应用[J]. *电镀与涂饰*, 2010, 29(10): 64-67.
LIU Hai-feng, HU hu, WANG Zi-jian, et al. Application of Phosphate-free Coating Pretreatment Technology to Automobile Coating[J]. *Electroplating & Finishing*, 2010, 29(10): 64-67.
- [10] 张宇, 马琳, 徐红哲. 无磷涂装前处理技术在汽车涂装中的应用[J]. *现代制造技术与装备*, 2016(3): 95-97.
ZHANG Yu, MA Lin, XU Hong-zhe. Application of Pretreatment Technology of Non-phosphate Coating in Automobile Painting[J]. *Modern Manufacturing Technology and Equipment*, 2016(3): 95-97.
- [11] 许育东, 陈云帮, 石敏, 等. 金属表面硅烷化处理应用的研究[J]. *金属功能材料*, 2011, 18(5): 66-69.
XU Yu-dong, CHEN Yun-bang, SHI Min, et al. Surface Treatment Application of Silane on Metals[J]. *Metallic Functional Materials*, 2011, 18(5): 66-69.
- [12] 赵凯利, 王成, 孙振华. 硅烷-纳米陶瓷复合技术在汽车电泳涂装的应用研究[J]. *现代涂料与涂装*, 2015, 18(10): 27-30.
ZHAO Kai-li, WANG Cheng, SUN Zhen-hua. Application of Silane and Nanoceramic Composite Technology in Automotive Cathaphoresis Coating[J]. *Modern Paint and Finishing*, 2015, 18(10): 27-30.
- [13] 杨进, 濮文虹, 杨昌柱, 等. 钢铁表面氧化锆转化膜的电化学性能及成膜机理[J]. *材料保护*, 2011, 44(9): 1-5.
YANG Jin, PU Wen-hong, YANG Chang-zhu, et al. Electrochemical Performance and Formation Mechanism of Zirconia Conversion Coatings on Iron and Steel[J]. *Journal of Materials Protection*, 2011, 44(9): 1-5.
- [14] 吴睿, 李旭. 锆系薄膜前处理工艺在汽车涂装中的应用[J]. *汽车材料与工艺*, 2010(11): 8-11.
WU Rui, LI Xu. Application of Zirconium Film Pretreatment in Automotive Painting[J]. *Automobile Technology & Material*, 2010(11): 8-11.
- [15] 黄晓梅, 张栓, 朱俊生. 镁-锂-铝合金稀土-植酸转化膜的研究[J]. *电镀与环保*, 2012, 32(1): 39-42.
HUANG Xiao-mei, ZHANG Shuan, ZHU Jun-sheng. A Study of Re-Phytic Acid Conversion Coating on Mg-Li-Al Alloy[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2012, 32(1): 39-42.