

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.09.002

无铬封闭对冷轧汽车板锌系磷化膜耐蚀性能的影响

沈璟虹¹, 万茂松^{2*}

(1. 无锡科技职业学院 智能制造学院, 江苏 无锡 214028; 2. 南京林业大学 汽车与交通工程学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 为了提高冷轧汽车板锌系磷化膜的耐腐蚀性能, 使用硅酸钠溶液对磷化膜进行封闭处理。以硅酸钠浓度、溶液温度和封闭时间作为影响因素, 以变色时间作为评判磷化膜耐腐蚀性能的指标, 通过正交试验设计与分析得到最佳封闭工艺条件为: 硅酸钠浓度 10 g/L、溶液温度 80 ℃、封闭时间 16 min。在最佳封闭工艺条件下封闭后磷化膜的致密度较高, 主要成分为 Zn、P、O、Na 和 Si 元素, 其耐腐蚀性能明显优于封闭前磷化膜。硅酸钠填充了晶粒间的缝隙, 使磷化膜的致密度提高, 阻挡了腐蚀介质向磷化膜内部渗透, 从而提高磷化膜的耐腐蚀性能。

关键词: 锌系磷化膜; 冷轧汽车板; 无铬封闭; 硅酸钠溶液; 耐腐蚀性能

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A

Influence of Chromium-Free Sealing Treatment on Corrosion Resistance of Zinc Phosphating Film on Cold-Rolled Automotive Sheet

SHEN Jinghong¹, WAN Maosong^{2*}

(1. College of Intelligent Manufacturing, Wuxi Vocational College of Science and Technology, Wuxi 214028, China; 2. College of Automobile and Traffic Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of zinc phosphating film on cold-rolled automotive sheet, the phosphating film was sealed with sodium silicate solution. The corrosion resistance of phosphating film was evaluated using the concentration of sodium silicate, solution temperature and sealing time as the influencing factors and the color-changing time as the index. The optimal sealing process conditions obtained through orthogonal test design and analysis were as follows: concentration of sodium silicate 10 g/L, solution temperature 80 ℃, sealing time 16 min. The phosphating film sealed under the optimal sealing process conditions has a compact structure, and is mainly composed of Zn, P, O, Na and Si elements. The corrosion resistance of the phosphating film after sealed is obviously better than that of the phosphating film before sealed. The density of phosphating film is improved because of sodium silicate filled the gap between the grains, which prevents the corrosive medium from permeating into phosphating film, so as to improve the corrosion resistance of phosphating film.

收稿日期: 2020-05-24

修回日期: 2020-06-21

通信作者: 万茂松, email: teacher_wan@163.com

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(18KJB460019)

Keywords: zinc phosphating film; cold-rolled automotive sheet; chromium-free sealing treatment; sodium silicate solution; corrosion resistance

磷化处理是冷轧汽车板涂装前的重要工序^[1],涂装前在冷轧汽车板表面形成的磷化膜一般较薄,厚度不到5 μm ,其耐腐蚀性能差,往往在干燥过程中就已出现生锈迹象。为了提高磷化膜的耐腐蚀性能不至于影响后续的涂装工序,需要对磷化膜进行封闭处理。封闭处理目的是封闭磷化膜中的孔隙,从而提高磷化膜的致密性。长期以来,主要使用以铬酸盐为主成分的溶液对磷化膜进行封闭处理^[2],这种封闭方法虽然效果良好且比较持久,但缺陷是会造成严重的环境污染问题。

随着国家对环保的重视程度日益提高,近些年,无铬封闭受到了从业人员和相关学者的普遍关注。已经有学者研发出不含铬元素、环保无毒、以硅酸钠为主成分的溶液,并进行了基础研究。邵红红等^[3]使用硅酸钠溶液对316L不锈钢锌—钙系磷化膜进行封闭处理,研究发现,硅酸钠封闭降低了磷化膜孔隙率,提高了磷化膜耐腐蚀性能。安成强等^[4]使用硅酸钠溶液对普通碳钢锌—锰系磷化膜进行封闭处理,通过单因素对比实验,得到了硅酸钠封闭的最佳工艺条件。林碧兰等^[5]使用硅酸钠溶液对热镀锌板锌系磷化膜进行封闭处理,考察了硅酸钠浓度和封闭时间对封闭效果的影响。张云霞等^[6]比较了热水封闭和硅酸钠封闭对镁合金磷化膜耐腐蚀性能的影响。以上研究都表明硅酸钠封闭对提高磷化膜的耐腐蚀性能有一定效果,有望成为无铬封闭的发展方向之一。锌系磷化膜在工业中得到广泛的应用,冷轧板在喷涂前通常进行锌系磷化处理。鉴于无铬封闭呈现出良好的应用前景,研究锌系磷化膜无铬封闭工艺具有一定的现实意义。然而到目前为止,关于冷轧板表面锌系磷化膜无铬封闭的研究还较少。本文以冷轧汽车板作为基体制备出锌系磷化膜,为了提高锌系磷化膜的耐腐蚀性能,使用硅酸钠溶液对磷化膜进行封闭处理,并比较了封闭前后磷化膜的耐腐蚀性能。

1 试验

1.1 材料

表1所示为冷轧汽车板化学成分,试样尺寸为

45 mm×22 mm。试样打磨后先在水乙醇中超声清洗,之后在碱性溶液(氢氧化钠 20 g/L、碳酸钠 15 g/L、磷酸钠 12 g/L、乳化剂 5 mL/L)中浸渍除油,最后用盐酸(150 mL/L)活化。试样在经过以上每一步骤处理后,均需进行水洗(常温蒸馏水)。

表1 冷轧汽车板成分

Tab.1 Composition of cold-rolled automotive sheet

元素	C	Mn	P	S	Al	Fe
含量/wt. %	0.06	0.30	0.03	0.03	0.02	余量

1.2 磷化工艺流程

试样表调处理→磷化→水洗→热风吹干。使用胶体钛盐溶液对试样进行表调处理,表调液浓度为3 g/L,表调液温度为 $25\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,表调时间为25~30 s。磷化液成分和工艺条件为:ZnO 5~10 g/L、 H_3PO_4 (85%) 20~25 g/L、 HNO_3 3~5 mL/L、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1~2 g/L,磷化液温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,磷化时间30 min。

1.3 封闭处理

使用硅酸钠溶液对磷化膜进行封闭处理,为了得到最佳封闭工艺条件,以硅酸钠浓度、溶液温度和封闭时间作为影响因素,以变色时间作为评判磷化膜耐腐蚀性能的指标,设计了三因素四水平的正交试验(见表2)。

表2 正交试验因素水平表

Tab.2 Orthogonal factor level table

水平	因素A	因素B	因素C
	硅酸钠浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	溶液温度/ $^{\circ}\text{C}$	封闭时间/min
1	2	60	4
2	6	70	10
3	10	80	16
4	14	90	22

1.4 表征和测试

1.4.1 微观形貌表征和成分分析

利用JSM-6360LV型扫描电镜表征磷化膜的微观形貌,同时对磷化膜进行成分分析。

1.4.2 变色时间测定

以 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 41 g/L+NaCl 35 g/L+HCl (0.1 mol/L) 13 mL/L作为点滴液,在室温下用秒表记录

磷化膜表面的液滴从蓝色变成淡红色经历的时间,即为变色时间。

1.4.3 电化学阻抗谱测试

利用 Autolab 电化学工作站对磷化膜进行电化学阻抗谱测试。以质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液作为腐蚀介质,工作电极为磷化膜试样,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极。测试过程中腐蚀介质温度始终维持在 25 ± 1 °C,振幅为 10 mV,扫描频率为 10^5 Hz~ 10^{-2} Hz。

2 结果与讨论

2.1 封闭工艺条件优化

因素 A、因素 B 和因素 C 的各水平按一定规律组合,共进行 16 组实验,结果如表 3 所示。

表 3 正交试验结果

Tab.3 Orthogonal experimental results

序号	因素 A	因素 B	因素 C	$t(\text{变色})/\text{s}$
1	2	60	4	85
2	2	70	10	105
3	2	80	16	122
4	2	90	22	110
5	6	60	10	104
6	6	70	4	98
7	6	80	22	136
8	6	90	16	128
9	10	60	16	142
10	10	70	22	150
11	10	80	4	122
12	10	90	10	130
13	14	60	22	105
14	14	70	16	126
15	14	80	10	154
16	14	90	4	116

对正交试验结果进行极差分析,得到因素 A、B 和 C 与指标(变色时间)的相关关系。由表 4 可知,因素 A 的四个水平中,取第三水平时,变色时间最长,达到 136 s。因素 B、因素 C 的四个水平中,也都是取第三水平时,变色时间最长,分别达到 133.5 s、129.5 s。单以变色时间作为指标的话,变色时间越长,表明封闭后磷化膜的耐腐蚀性能越好。因此,得到最佳封闭工艺条件为 A3B3C3,即硅酸钠浓度 10 g/L、溶液温度 80 °C、封闭时间 16 min。

表 4 极差分析结果

Tab.4 Range analysis results

数值	因素 A	因素 B	因素 C
均值 1	105.50	109.00	105.25
均值 2	116.50	119.75	123.25
均值 3	136.00	133.50	129.50
均值 4	125.25	121.00	125.25
极差	30.50	24.50	24.25

极差值的大小反映了各因素对指标的影响程度,极差值越大,表明对应的因素对指标的影响程度最大。反之,极差值越小,表明对应的因素对指标的影响程度最小。对比因素 A、因素 B 和因素 C 的极差值得出,硅酸钠浓度对变色时间的影响程度最大,其次为溶液温度,封闭时间对变色时间影响最小。

由表 3 所示的正交试验结果可知,第 15 组试验结果相对最好,变色时间达到 154 s,对应的封闭工艺条件为 A4B3C2,即硅酸钠浓度 14 g/L、溶液温度 80 °C、封闭时间 10 min。为了验证通过极差分析得到的最佳封闭工艺条件是否准确,补充了 3 组试验,都采用最佳封闭工艺条件。经变色时间测定,3 组试验所得磷化膜的变色时间分别为 170 s、167 s、173 s,都比第 15 组试验结果要好,表明通过极差分析得到的最佳封闭工艺条件准确无误。

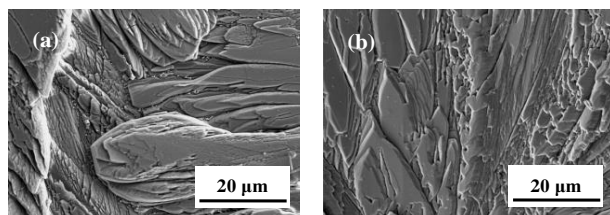
2.2 封闭前后磷化膜的微观形貌和成分

2.2.1 封闭前后磷化膜的微观形貌

图 1(a)所示为封闭前磷化膜的微观形貌,图 1(b)所示为在最佳封闭工艺条件下封闭后磷化膜的微观形貌。从图 1(a)可以看出,封闭前磷化膜呈断层状形貌,局部碎裂并且有较深、狭长的缝隙,这些缝隙会积存腐蚀介质,加速缝隙周围晶粒的腐蚀^[7],将降低磷化膜的耐腐蚀性能。从图 1(b)可以看出,封闭后磷化膜中的缝隙明显变浅,致密度较高。这是由于硅酸钠填充了晶粒间的缝隙,使磷化膜的致密度提高,阻挡了腐蚀介质向磷化膜内部渗透,从而提高磷化膜的耐腐蚀性能。

2.2.2 封闭前后磷化膜的成分

由表 5 可知,封闭前磷化膜中只检测到 Zn、P、O 三种元素,而在最佳工艺条件下封闭后磷化膜中检测到 Zn、P、O、Na、Si 五种元素,表明硅酸钠填充在磷化膜中,印证了上述的理论分析。



(a) 封闭前

(b) 封闭后

图1 封闭前后磷化膜的微观形貌

Fig.1 Micromorphology of phosphating film before and after sealed

表5 封闭前后磷化膜的成分

Tab.5 Composition of phosphating film before and after sealed

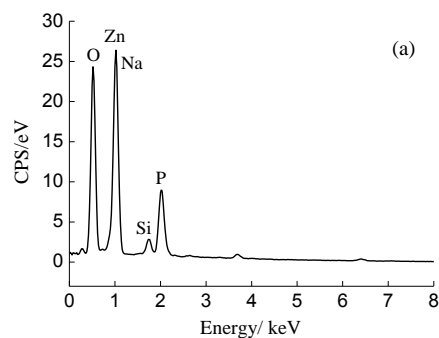
元素/%	封闭前	封闭后
Zn	38.67	37.25
P	15.16	11.92
O	46.17	43.37
Na	—	3.84
Si	—	3.62

图2所示为封闭后磷化膜的能谱图和Na、Si两种元素面扫描结果,从图2(b)和图2(c)可以看出,Na、Si两种元素都存在色彩密度不均匀的现象,表明硅酸钠并非均匀填充在磷化膜中。由于磷化膜中缝隙较多、较深且分布无规律性,在缝隙及其周围色彩相对较深,可能是由于硅酸钠在该区域填充量较多。磷化膜中的缝隙被填充修补,将有效提高磷化膜的耐腐蚀性能。

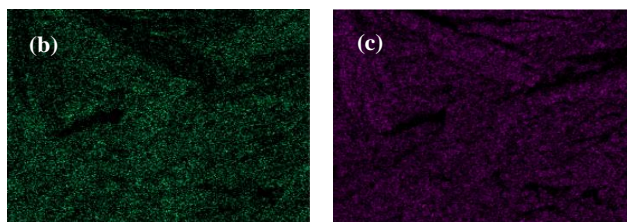
2.2.3 封闭前后磷化膜的成分

图3所示为封闭前后磷化膜的电化学阻抗谱,图4所示为电化学阻抗谱拟合所采用的等效电路。从图3可以看出,封闭前后磷化膜的电化学阻抗谱形状相似,都呈现较规则的单容抗弧,表明封闭前后磷化膜的腐蚀行为都由电化学反应控制^[8-9]。封闭后磷化膜的容抗弧半径较大,表明封闭后磷化膜表面发生电荷迁移的阻力增大,阻抗提高。

表6所示为电化学阻抗谱拟合得到的数据。由表6可知,封闭前磷化膜的电荷转移电阻(R_{ct})为 $1821 \Omega \cdot \text{cm}^2$,封闭后磷化膜的电荷转移电阻提高到 $2542 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。封闭前磷化膜的阻抗模值($|Z|$)为 $1738.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,封闭后磷化膜的阻抗模值提高到 $2478.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。电荷转移电阻和阻抗模值都有较大



(a) 能谱图



(b) Na元素分布

(c) Si元素分布

图2 封闭后磷化膜的能谱图和面扫描结果

Fig.2 Energy spectra and surface scanning results of phosphating film after sealed

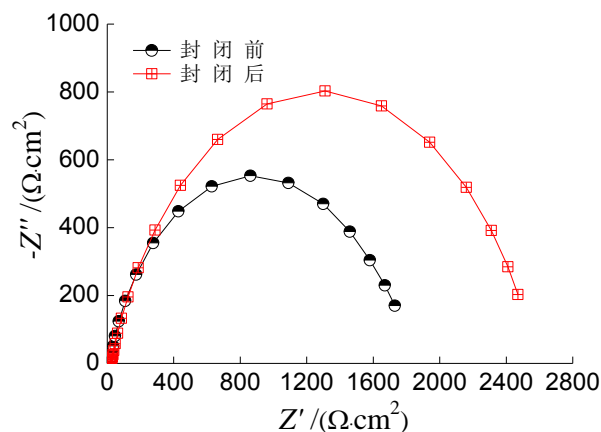


图3 封闭前后磷化膜的电化学阻抗谱

Fig.3 Electrochemical impedance spectrum of phosphating film before and after sealed

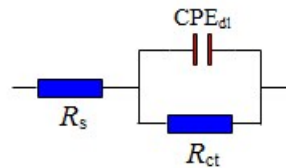


图4 电化学阻抗谱拟合所采用的等效电路

Fig.4 Equivalent circuit used for fitting of electrochemical impedance spectroscopy

幅度提高,这充分表明封闭后磷化膜的耐腐蚀性能明显优于封闭前磷化膜。

表6 电化学阻抗谱拟合得到的参数

Tab.6 Parameters obtained by fitting the electrochemical impedance spectroscopy

参数	封闭前	封闭后
$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1821	2542
$ Z /(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1738.3	2478.2

3 结论

(1)以硅酸钠浓度、溶液温度和封闭时间作为影响因素,以变色时间作为评判磷化膜耐腐蚀性能的指标,通过极差分析得到最佳封闭工艺条件为:硅酸钠浓度 10 g/L、溶液温度 80 ℃、封闭时间 16 min。同时得到各因素对指标的影响程度为:硅酸钠浓度对变色时间的影响程度最大,其次为溶液温度,封闭时间对变色时间影响最小。

(2)在最佳封闭工艺条件下封闭后磷化膜的致密度较高,其主要成分为 Zn、P、O、Na 和 Si 元素,其中 Na 和 Si 元素并非均匀分布。与封闭前磷化膜相比,封闭后磷化膜的容抗弧半径较大,电荷转移电阻和阻抗模值都有较大幅度提高。

(3)硅酸钠填充了晶粒间缝隙,使磷化膜致密度提高,阻挡了腐蚀介质向磷化膜内部渗透,因此封闭后磷化膜的耐蚀性明显优于封闭前磷化膜。

参考文献

- [1] 蓝荣福. 车身磷化膜异常原因分析及措施探讨[J]. 涂料工业, 2019, 49(8): 69-74.
Lan R F. Analysis and discussion on causes and counter-measures for abnormal phosphating film of car body [J]. Paint & Coatings Industry, 2019, 49(8): 69-74 (in Chinese).
- [2] Lin B L, Lu J T, Kong G. Synergistic corrosion protection for galvanized steel by phosphating and sodium silicate post-sealing [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(9): 1831-1838.
- [3] 邵红红, 陈婷婷, 祁昌洋, 等. 封闭处理对 316L 不锈钢超声场下磷化膜性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(1): 63-69.
- [4] Shao H H, Chen T T, Qi C Y, et al. Effects of sealing treatment on properties of phosphating film on 316L stainless steel under ultrasonic field [J]. China Surface Engineering, 2017, 30(1): 63-69 (in Chinese).
- [5] 安成强, 刘新院, 陈梨, 等. 锌锰系磷化膜硅酸钠封闭工艺研究[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 84-86.
An C Q, Liu X Y, Chen L, et al. The study on process of sodium silicate sealing for zinc-manganese phosphate coating [J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 84-86 (in Chinese).
- [6] 林碧兰, 卢锦堂, 孔纲, 等. 硅酸钠封闭后处理对磷化热镀锌钢耐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(2): 114-117.
Lin B L, Lu J T, Kong G, et al. Effect of sodium silicate post-sealing on corrosion resistance of phosphated hot-dip galvanized steel [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(2): 114-117 (in Chinese).
- [7] 张云霞, 李亚娟. 热水和硅酸钠封孔法对镁合金磷化膜耐蚀性的影响[J]. 电镀与环保, 2014, 34(2): 37-39.
Zhang Y X, Li Y J. Effects of hot water and Na_2SiO_3 sealing on corrosion resistance of phosphate film for magnesium alloy [J]. Electroplating & Pollution Control, 2014, 34(2): 37-39 (in Chinese).
- [8] Machuca L, Bailey S I, Gubner R. Crevice corrosion studies on corrosion resistant alloys in stagnant natural seawater [J]. Advanced Materials Research, 2012 (610-613): 276-279.
- [9] 胡亚楠, 向嵩, 王权顶, 等. 食品级磷酸浓度对国产 904L 不锈钢耐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(3): 244-247.
Hu Y N, Xiang S, Wang D Q, et al. Effect of food grade phosphoric acid concentration on corrosion resistance of domestic 904L stainless steel [J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(3): 244-247 (in Chinese).
- [10] Samide A, Tutunaru B, Ionescu C, et al. Electrochemical study of haematoxylin inhibitory activity to control carbon steel corrosion in sodium nitrate solution [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013 (8): 3589-3601.