

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.10.005

表调工艺条件对冷轧汽车板锌系磷化膜 耐腐蚀性能的影响

沈璟虹¹, 荆旭龙², 万茂松^{3*}

(1. 无锡科技职业学院 智能制造学院, 江苏 无锡 214028; 2. 无锡南洋职业技术学院 汽车工程与管理学院, 江苏 无锡 214125; 3. 南京林业大学 汽车与交通工程学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 以耐硫酸铜点滴时间作为评判冷轧汽车板锌系磷化膜耐腐蚀性能的依据, 通过单独分析表调液温度、表调液浓度和表调时间对耐硫酸铜点滴时间的影响, 得到最佳表调工艺条件为: 表调液温度 30 ℃、表调液浓度 4 g/L、表调时间 35 s。结果表明: 在最佳表调工艺条件下的磷化膜耐硫酸铜点滴时间达到 185 s, 较未表调处理的磷化膜耐硫酸铜点滴时间(142 s)明显延长。在最佳工艺条件下进行表调处理延长了磷化膜耐盐雾时间, 磷化膜表现出较强的耐盐雾腐蚀能力, 优于未表调处理的磷化膜。盐雾试验前后, 磷化膜的主要成分没有明显变化。

关键词: 锌系磷化膜; 冷轧汽车板; 表调液温度; 表调液浓度; 表调时间; 搅拌

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Influence of Surface Conditioning Process Conditions on Corrosion Resistance of Zinc Phosphating Film on Cold-Rolled Automotive Sheet

SHEN Jinghong¹, JING Xulong², WAN Maosong^{3*}

(1. College of Intelligent Manufacturing, Wuxi Vocational College of Science and Technology, Wuxi 214028, China; 2. School of Automotive Engineering and Management, Wuxi South Ocean College, Wuxi 214125, China; 3. College of Automobile and Traffic Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The dropping time was taken as the basis for evaluating the corrosion resistance of zinc phosphating film on cold-rolled automotive sheet. Through analysis of the influence of the temperature of surface conditioning agent, the concentration of surface conditioning agent and surface conditioning time on the dropping time of phosphating film separately, the optimal surface conditioning process conditions were obtained as follows: the temperature of surface conditioning was 30 ℃, the concentration of surface conditioning agent was 4 g/L and the surface conditioning time was 35 s. The results showed that the

收稿日期: 2020-04-20

修回日期: 2020-06-25

作者简介: 沈璟虹(1981—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向: 汽车检测与维修技术、新能源汽车技术、汽车工程材料表面改性等。email: shen_wuxi00@yeah.net

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)

dropping time of the phosphating film obtained under the optimal surface conditioning process conditions reached 185 s, which was significantly longer than that of the phosphating film obtained without surface conditioning treatment (142 s). Surface conditioning treatment under the optimal process conditions can prolong the salt spray resistance time of the phosphating film, and the phosphating film showed a great corrosion resistance in salt spray test, which was better than that of the phosphating film without surface conditioning treatment. Before and after salt spray test, there was no significant change in the main components of the phosphating films.

Keywords: zinc phosphating film; cold-rolled automotive sheet; temperature of surface conditioning agent; concentration of surface conditioning agent; surface conditioning time; stirring

冷轧汽车板涂装前为了增加涂层的附着力,通常进行磷化处理^[1]。磷化膜作为打底层,既可以防止涂层与基体发生化学反应,也有利于提高涂层的耐腐蚀性能。磷化前为了激活基体表面活性,需要进行表调处理。表调处理中涉及表调时间、表调液浓度、表调液温度、表调液 pH 等工艺条件,鉴于工艺条件较多,研究各个条件对磷化膜质量和性能的影响从而确定较佳的取值对于指导工业生产具有一定意义。

到目前为止,关于冷轧汽车板表面磷化膜的耐腐蚀性能、磷化膜质量的检测和评价方法已有较多报道^[2-4],但关于表调工艺条件对冷轧汽车板表面磷化膜质量和性能的影响研究还较少。笔者以冷轧汽车板作为基体,在锌系磷化前对冷轧汽车板进行表调处理,通过硫酸铜点滴试验和中性盐雾试验,考察了表调液温度、表调液浓度、表调时间和搅拌等工艺条件对冷轧汽车板锌系磷化膜耐腐蚀性能的影响。

1 试验

1.1 材料和试剂

冷轧汽车板化学成分如表 1 所示,通过线切割制备 45 mm×22 mm 的试样。试验中的试剂主要有:无水乙醇、盐酸、氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠、乳化剂、磷酸、硝酸、氧化锌、硝酸镍等。

表 1 冷轧汽车板化学成分

Tab.1 Chemical 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

试样打磨→无水乙醇中超声清洗→碱性溶液中浸渍除油→清水冲洗→活化→清水冲洗→磷化→清水冲洗→热风吹干。

碱性溶液成分和除油工艺条件为: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,温度 50 ℃,除净油污为止。活化液成分和活化工艺条件为:盐酸(36%)150 mL/L,温度 25 ℃,时间 1~2 min。磷化液成分和磷化工艺条件为:氧化锌 5~10 g/L、磷酸(85%)20~25 g/L、硝酸 3~5 mL/L、硝酸镍 1~2 g/L,温度 50 ℃,时间 30 min。

磷化前,试样在由胶体钛盐和微量乳化分散剂等加去离子水溶解配制而成的表调液中进行表调处理,表调工艺条件如表 2 所示。采用单因素变量法对表调工艺条件进行优化,即在表调液浓度为 4 g/L、表调时间为 35 s 固定不变的情况下,只改变表调液温度。在表调液温度为 30 ℃、表调时间为 35 s 固定不变的情况下,只改变表调液浓度。在表调液温度为 30 ℃、表调液浓度为 4 g/L 固定不变的情况下,只改变表调时间。

表 2 表调工艺条件

Tab.2 Surface conditioning process conditions

表调液温度/℃	表调液浓度/(g·L ⁻¹)	表调时间/s
15	1	5
22	2.5	20
30	4	35
36	6	60
45	8	90

1.3 磷化膜形貌表征和性能检测

利用扫描电镜(JSM-6360LV型,日本电子公司)表征磷化膜微观形貌。通过硫酸铜点滴试验和盐雾试验,以耐硫酸铜点滴时间作为依据,并结合试验前后的微观形貌,对磷化膜的耐腐蚀性能进行评判。硫酸铜点滴试验条件为:环境温度20~25℃,以硫酸铜41 g/L+氯化钠35 g/L+0.1 mol/L的盐酸13 mL/L作为指示剂,磷化膜表面的液滴从蓝色变成淡红色经历的时间,即为磷化膜耐硫酸铜点滴时间。盐雾试验条件为:50 g/L氯化钠溶液,环境温度30℃,连续喷雾,记录磷化膜出现锈蚀的时间,并表征相应的腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 表调液温度对磷化膜耐硫酸铜点滴时间的影响

表调液温度为15~45℃时得到的磷化膜耐硫酸铜点滴时间如图1所示。当表调液温度低于30℃时,耐硫酸铜点滴时间随着表调液温度的升高而延长。但表调液温度超过30℃时,耐硫酸铜点滴时间随着表调液温度的升高而变短。这是由于表调液中胶体钛颗粒的热稳定性受温度影响较大^[5],随着温度升高,胶体钛颗粒的热稳定性趋好,较均匀地吸附于基体表面形成磷化活性点,使基体表面得到完全活化,形成均匀致密的磷化膜,见图2(a)所示,故耐硫酸铜点滴时间延长,耐腐蚀性能逐步改善。但温度过高时,胶体钛颗粒的热稳定性变差,会凝聚成颗粒团而沉降,导致难以有效发挥活化基体表面的作用。若基体表面未完全活化,形成的磷化膜必然不均匀,致密性差,见图2(b)。并且表调液温度越高,胶体钛颗粒的凝聚和沉降越显著,对磷化膜的均匀性和致密性影响越大。因此,最适宜的表调液温度为30℃。

2.2 表调液浓度对磷化膜耐硫酸铜点滴时间的影响

表调液浓度为1~8 g/L时得到的磷化膜耐硫酸铜点滴时间如图3所示。当表调液浓度不超过4 g/L时,耐硫酸铜点滴时间随着表调液浓度的增加而延长。这是由于表调液浓度增加使更多的胶体钛颗粒吸附于基体表面,产生更多的磷化活性点,使结晶致密化,从而形成均匀致密的磷化膜,故耐

硫酸铜点滴时间延长。但表调液浓度超过4 g/L,耐硫酸铜点滴时间随着表调液浓度的增加而变短。这是由于表调液浓度过高导致胶体钛颗粒相互碰撞继而凝聚沉降的可能性增大^[6],在此情况下基体表面得不到完全活化,不利于磷化膜的形成和生长。因此,最适宜的表调液浓度为4 g/L。

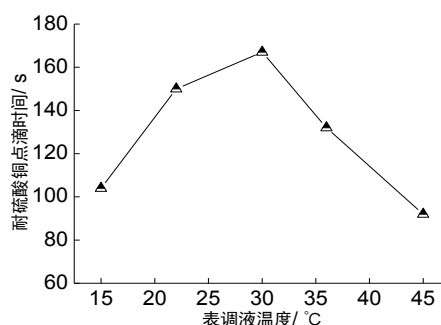
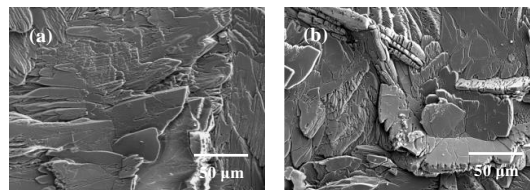


图1 表调液温度与磷化膜耐硫酸铜点滴时间的关系
Fig.1 The relationship between the temperature of surface conditioning agent and the dropping time of phosphating film



(a) 表调液 30 °C

(b) 表调液 45 °C

图2 不同表调液温度下得到的磷化膜微观形貌
Fig.2 Micro-morphology of the phosphating films obtained at different temperature of surface conditioning agent

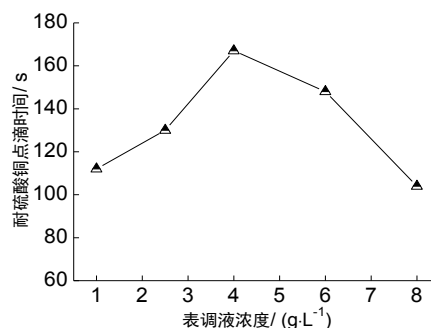


图3 表调液浓度与磷化膜耐硫酸铜点滴时间的关系
Fig.3 The relationship between the concentration of surface conditioning agent and the dropping time of phosphating film

2.3 表调时间对磷化膜耐硫酸铜点滴时间的影响

表调时间为5~90 s时得到的磷化膜耐硫酸铜点滴时间如图4所示。当表调时间短于35 s时,耐硫酸铜点滴时间随着表调时间的延长而延长。这是由于表调时间延长有利于胶体钛颗粒较均匀地吸附于基体表面,形成很多磷化活性点^[7],进而得到均匀致密的磷化膜,故耐硫酸铜点滴时间延长。但表调时间超过35 s后,耐硫酸铜点滴时间随着表调时间的延长而变短,说明表调时间不宜过长,最佳表调时间为35 s。

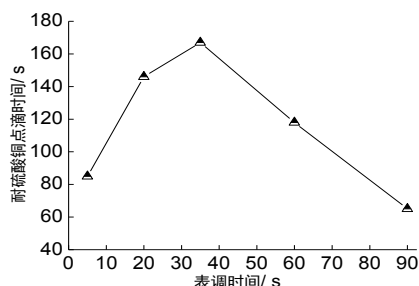


图4 表调时间与磷化膜耐硫酸铜点滴时间的关系

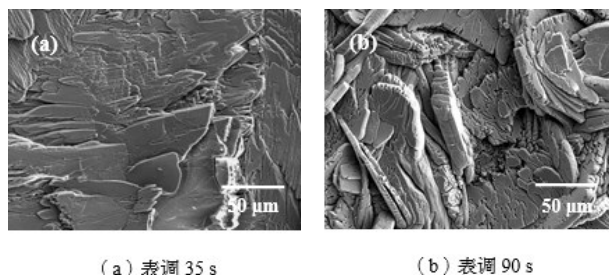
Fig.4 The relationship between the surface conditioning time and the dropping time of phosphating film

图5所示为表调35 s和90 s得到的磷化膜微观形貌。从图5(a)可知,表调35 s得到的磷化膜比较致密,晶粒堆积紧密使得腐蚀介质不容易通过晶粒间隙渗透,从而提高了磷化膜的耐腐蚀性能。从图5(b)可知表调90 s得到的磷化膜致密性很差,晶粒间隙非常明显,间隙势必成为腐蚀介质侵入磷化膜内部的通道,极大降低了磷化膜的耐腐蚀性能。

2.4 搅拌对磷化膜耐硫酸铜点滴时间的影响

表调液温度为30 ℃、表调液浓度为4 g/L、表调时间为35 s时,不搅拌表调液得到的磷化膜耐硫酸铜点滴时间为167 s,适度搅拌(150~200 r/min)表调液后得到的磷化膜耐硫酸铜点滴时间为185 s。表明适度搅拌延长了磷化膜耐硫酸铜点滴时间,其原因可能是通过搅拌使胶体钛颗粒呈更均匀的悬浮状态,有利于胶体钛颗粒快速且较均匀的吸附于基本表面形成磷化活性点^[8],进而得到均匀致密的磷化膜,故耐硫酸铜点滴时间延长。

综上所述,最佳表调工艺条件为:表调液温度30 ℃、表调液浓度4 g/L、表调时间35 s。在最佳表调工艺条件下得到的磷化膜(以下称为最佳磷化膜)耐硫酸铜点滴时间达到185 s,较未表调处理得到的磷化膜(以下简称对照磷化膜)耐硫酸铜点滴时间(142 s)大幅度延长。



(a) 表调 35 s

(b) 表调 90 s

图5 表调35 s和90 s得到的磷化膜微观形貌

Fig.5 Micro-morphology of the phosphating films obtained at 35 s and 90 s

2.5 最佳磷化膜的耐盐雾腐蚀性能

盐雾试验48 h后,对照磷化膜表面出现了大片锈蚀,锈蚀面积占到40%~50%,清理锈蚀产物后的微观形貌如图6(a)所示,从图6(a)可见较多弥散分布、细小的腐蚀坑,以及晶粒边缘开裂分层现象。盐雾试验48 h后,最佳磷化膜的锈蚀程度较轻,锈蚀面积不到20%,清理锈蚀产物后的微观形貌如图6(b)所示,从图6(b)可见一定数量细小的腐蚀坑和轻微的晶粒边缘开裂分层现象。盐雾试验96 h后,对照磷化膜表面几乎全部锈蚀,清理锈蚀产物后的微观形貌如图6(c)所示,从图6(c)可见晶间腐蚀深度大,晶粒出现明显的残缺,说明腐蚀程度相当严重。盐雾试验96 h后,最佳磷化膜表面锈蚀面积占到60%~70%,清理锈蚀产物后的微观形貌如图6(d)所示,从图6(d)可见大小不一的腐蚀坑,分布于晶粒表面和间隙处。由此可知,在最佳工艺条件下进行表调处理延长了磷化膜耐盐雾时间,得到的磷化膜表现出较强的耐盐雾腐蚀能力。

对盐雾试验前后对照磷化膜和最佳磷化膜的成分进行分析,结果如表3所示。从表3可知,盐雾试验前,对照磷化膜和最佳磷化膜的成分都是以Zn、O、P元素为主,两种磷化膜中Zn、O和P元素的质量分数差异不大。盐雾试验48 h后,对照磷化膜和最佳磷化膜中Zn和P元素的质量分数都略有降低,O元素的质量分数略有增加,在两种磷化膜表面都检测到少量的Cl元素,这是由于在磷化膜表面的盐雾蒸发水分后结晶为固体。盐雾试验96 h后,对照磷化膜和最佳磷化膜中Zn和P元素的质量分数进一步降低,但降幅不大,Cl元素的质量分数略有增加。总体来说,盐雾试验前后对照磷化膜和最佳磷化膜的主要成分都没有明显变化。

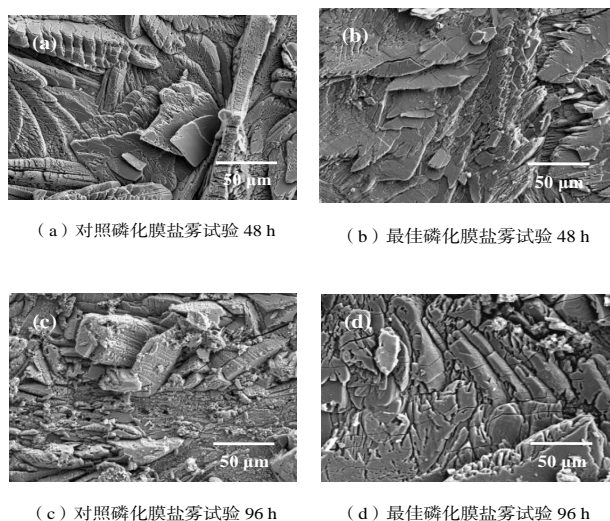


图 6 清理锈蚀产物后不同磷化膜的微观形貌

Fig.6 Micro-morphology of the phosphating films after cleaning the corrosion products

表 3 表调工艺条件

Tab.3 Surface conditioning process conditions

	质量分数/%	试验前	48 h 后	96 h 后
对照 磷化膜	Zn	40.06	39.12	38.76
	P	18.54	17.78	17.13
	O	41.40	42.27	42.96
	Cl	—	0.83	1.15
最佳 磷化膜	Zn	41.13	40.89	40.31
	P	20.33	20.04	19.85
	O	38.54	38.20	38.80
	Cl	—	0.87	1.04

3 结 论

(1) 磷化膜耐硫酸铜点滴时间随着表调液温度的升高、表调液浓度的增加和表调时间的延长都呈先延长后变短的趋势, 最适宜的表调液温度为 30 ℃、表调液浓度为 4 g/L、表调时间为 35 s。在此条件下, 适度搅拌(150~200 r/min)表调液后得到的磷化膜耐硫酸铜点滴时间达到 185 s, 较未表调处理的磷化膜耐硫酸铜点滴时间(142 s)明显延长。

(2) 在最佳工艺条件下进行表调处理延长了磷化膜耐盐雾时间, 磷化膜表现出较强的耐盐雾腐蚀能力, 优于未表调处理的磷化膜。盐雾试验前和盐雾试验 48 h、96 h 后, 磷化膜的主要成分没有明显变化, 都是以 Zn、O、P 元素为主。

参考文献

- [1] 张创优, 汤晓东, 张振海, 等. 汽车镀锌板传统磷化技术的不足及新型技术的发展[J]. 材料保护, 2015, 48(10): 35-37.
Zhang C Y, Tang X D, Zhang Z H, et al. Shortage of traditional phosphating technology for automobile galvanized plate surface and development of new technology [J]. Journal of Materials Protection, 2015, 48(10): 35-37 (in Chinese).
- [2] 高立军, 杨建伟, 章军, 等. 表面粗糙度对冷轧汽车板磷化膜耐腐蚀性能的影响[J]. 四川冶金, 2015, 37(5): 32-35.
Gao L J, Yang J W, Zhang J, et al. Influence of surface roughness of cold-rolled automobile steel sheets on corrosion resistance of phosphate coating [J]. Sichuan Metallurgy, 2015, 37(5): 32-35 (in Chinese).
- [3] 陈义庆, 徐小连, 钟彬, 等. 锌含量对冷轧汽车板磷化膜中"P 比"值的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(8): 57-59.
Chen Y Q, Xu X L, Zhong B, et al. Effect of zinc content on "P Ratio" of phosphating films of cold-rolled automobile sheets [J]. Journal of Materials Protection, 2010, 43(8): 57-59 (in Chinese).
- [4] 任彬彬. 冷轧汽车板磷化膜品质的评价方法研究[J]. 中国涂料, 2018, 33(1): 66-69.
Ren B B. Study on evaluation method of phosphating film quality of cold rolled car plate [J]. China Coatings, 2018, 33(1): 66-69 (in Chinese).
- [5] Tegehall P E. The mechanism of chemical activation with titanium phosphate colloids in the formation of zinc phosphate conversion coatings [J]. Colloids and Surfaces, 1990, (49): 373-383.
- [6] 苏会, 李妮, 吴小松, 等. 双组分钛系液体表调剂的研究[J]. 汽车工艺与材料, 2015, (1): 20-24.
Su H, Li N, Wu X S, et al. Study on liquid surface adjustment of two-component titanium system [J]. Automobile Technology & Material, 2015, (1): 20-24 (in Chinese).
- [7] 王绍明. 新型磷化表面调整剂[J]. 电镀与环保, 2005, 25(6): 19-20.
Wang S M. A novel surface conditioning agent for phosphating [J]. Electroplating & Pollution Control, 2005, 25(6): 19-20 (in Chinese).
- [8] 刘仁新. 磷化表调剂的实践与理论探讨[J]. 现代涂料与涂装, 2010, 13(5): 44-48.
Liu R X. Practice and theoretic discussion in phosphating surface adjust agents [J]. Modern Paint & Finishing, 2010, 13(5): 44-48 (in Chinese).