

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.09.006

电镀锌及热浸镀锌钢板磷化工艺新进展

肖 革¹, 杨晓波¹, 向可友¹, 刘慧丛², 朱立群^{2*}

(1. 玛斯特(中山)汽车表面技术有限公司, 广东 中山 528445; 2. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 碳钢零件上进行电镀锌或者热浸镀锌是为了提高其耐腐蚀性能, 而且在严酷的服役环境条件下, 还需要在镀锌钢板表面进行磷化处理, 然后再进行电泳涂漆等表面保护工序, 磷化的目的方面是可以提升与后续电泳漆膜的结合力, 另外一方面是进一步提升这种表面处理零件在严酷环境条件下的耐腐蚀性能。本文分别介绍了汽车钢板常用的两种镀锌层(电镀锌和热浸镀锌)的微观相结构特点, 获得的磷化膜层的特点以及磷化工艺参数的影响等, 分析探讨了这两类镀锌钢板(包括钢板上的锌合金镀层)的磷化工艺发展的新趋势。

关键词: 电镀锌板; 热浸镀锌板; 磷化工艺; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG177.4 **文献标识码:** A

New Development in Phosphating Process of Electro Galvanized and Hot Dip Galvanized Steel Sheet

XIAO Ge¹, YANG Xiaobo¹, XIANG Keyou¹, LIU Huicong², ZHU Liquan^{2*}

(1. MST(Zhongshan) Automobile Surface Technology Co., Ltd., Zhongshan 528445, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: The purpose of galvanizing or hot-dip galvanizing on carbon steel parts is to improve their corrosion resistance. In addition, under severe service conditions, phosphating treatment is also required on the surface of galvanized steel sheet, followed by electrophoretic painting and other surface protection processes. On the one hand, the purpose of phosphating is to enhance the adhesion with subsequent electrophoretic paint film. On the other hand, it is to further improve the corrosion resistance of the surface treated parts under severe environmental conditions. In this paper, the micro phase structure characteristics of two kinds of zinc coating (electro galvanizing and hot-dip galvanizing) commonly used in automobile steel sheet, the characteristics of obtained phosphating coating and the influence of phosphating process parameters are introduced. And the new development trend of phosphating process of these two kinds of zinc coating (including zinc alloy coating on steel sheet) are analyzed and discussed.

Keywords: electro-galvanized sheet; hot-dip galvanized sheet; phosphating process; corrosion resistance

收稿日期: 2021-04-20

修回日期: 2021-05-26

作者简介: 肖革(1966—), 男, 本科, 总监, email: xiaoge@mstzh.com

通信作者: 朱立群, email: zhulq@buaa.edu.cn

基金项目: 上海机器人产业研发与转化功能平台2020年度开放课题

钢板上镀锌是利用了锌的牺牲阳极的保护作用,提高碳钢镀锌零件的耐腐蚀性能,延长镀锌钢铁零件的使用寿命^[1-3]。在汽车制造中为了进一步提高其耐腐蚀性能,通常在镀锌钢板零件表面再进行磷化—涂漆(或电泳涂装)处理,提高这种零件在自然严酷环境条件下的耐腐蚀性能^[4-5]。

在实际磷化过程中,经常遇到的零件包括热浸镀锌和电镀锌,尽管都可以进行后续的磷酸盐处理和涂漆,但热浸镀锌与电镀锌钢板表面的锌层附着量不一样,采用的磷化工艺也有不同,因为电镀锌钢板的锌层较薄,约3~10 g/m²;而热浸镀锌钢板的表面锌层较厚,约50~150 g/m²,恶劣环境条件的钢铁热浸镀锌零件表面锌层会更厚。

除了磷化工艺之外,两种镀锌钢板的冲压加工、可焊性、对漆膜的附着、耐腐蚀性以及加工变形后的耐腐蚀性等方面也有差别,这些性能电镀锌钢板要优于热浸镀锌钢板^[6]。为了进一步提升镀锌钢板产品的质量,一些著名汽车制造商把钢板表面的电镀锌层用更耐蚀的电镀锌镍、锌铁等合金镀层来代替。同样,钢板上的热浸镀锌层也用热镀锌铝合金、锌铝稀土等多元合金镀层来代替^[7-9]。而电镀锌合金和热浸镀锌合金钢板在磷化处理方面也存在一些差异,生产中需要给予足够的重视。

作为汽车零部件表面处理的专业加工厂,在汽车零部件电泳漆前经常会接触到热浸镀锌钢板、电镀锌钢板等零件,要进行磷化+黑色阴极电泳等表面处理工序^[4-5]。进行这种表面处理的汽车零部件的耐腐蚀性能会得到提高。但是要关注的汽车镀锌钢板零部件的磷化工艺就显得很重要,关键是保证镀锌层与后续电泳漆层的结合力以及膜层的耐腐蚀性能^[10-12]。由于钢铁零件表面的镀锌工艺不同(电镀锌、热浸镀锌等),锌层的微观组织、结构、性能等不同,其采用的磷化工艺也是不同的。尽管镀锌磷化是个比较成熟的技术,但不管是电镀锌还是热浸镀锌钢板,都要以满足后续阴极电泳涂层结合力和耐腐蚀性能为目的。

本文根据电镀锌(合金)钢板和热浸镀锌(合金)钢板本身的特点,探讨了不同磷化溶液体系、磷化工艺参数、磷化膜层性能以及磷化技术的发展,通过分析讨论,期望为汽车等行业应用镀锌钢板磷化技术为提升钢板零件的耐腐蚀性能打下技术基础。

1 电镀锌(锌镍合金)钢板和热浸镀锌(锌铝合金)钢板的特点

1.1 电镀锌及锌合金钢板

电镀锌钢板一般是酸性高速镀锌获得的镀层,高速电镀锌溶液多用硫酸盐体系,在GB/T 15675—2020标准《连续电镀锌、锌镍合金镀层钢板及钢带》中就有说明。高速镀锌的电流密度可达200 A/dm²或以上,电镀线速度达200 m/min或以上,极间距只有12~16 mm。在这样的条件下高速电镀锌,需要高的溶液流速,来减小电镀锌钢板沉积界面的锌离子扩散层的有效厚度,提高零件沉积表面的阴极电流密度^[11]。当然高速电镀锌还要有高的阴极沉积效率。按电化学沉积理论,在短时间内零件表面获得所需要的锌层厚度,受高的阴极沉积电流、电力线分布等影响,镀液中锌离子传质过程会影响沉积电流的分布,使零件边缘部分的锌结晶粗大,甚至出现局部枝晶等缺陷,导致镀锌层表面粗糙,零件的耐腐蚀性和后续磷化膜层与电泳漆层的结合力等性能下降^[12-13]。

实践表明,从不同的镀锌溶液中获得镀锌层微观组织结构和微观形貌不同,断面组织有的是柱状结晶,有的是纤维状结晶,有的是层状结晶,还有块状结晶等。这些微观组织、结构的不同,对于后续的磷化处理过程与磷化质量带来影响,进而影响其在磷化溶液中的成膜过程,导致磷化膜层的表面质量变化,影响与后续电泳漆层的结合力、防腐性能等^[14-15],所以在实际生产中经常会遇到结晶组织不同的镀锌钢板在同一个磷化溶液中得到了表面质量不同的磷化膜层^[16-18]。

对含11~16wt.%镍的电镀锌镍合金镀层来说,这种锌合金镀层为 γ 相结构^[19],在普通钢铁磷化溶液中很难获得均匀的磷化膜层,甚至还会出现局部疏松、挂灰等缺陷,对于后续的阴极电泳漆膜的结合力带来不良影响。因此,锌镍合金电镀锌板需要专门的磷化溶液体系及磷化工艺,才能保证零件的表面处理质量。

1.2 热浸镀锌及热浸镀锌合金钢板

对热浸镀锌钢板零件来说,在钢板热浸镀锌过程中,先是Zn在 α 铁中形成固溶体,达到饱和以后,通过元素的热扩散作用形成 Γ 相($\text{Fe}_3\text{Zn}_{21}$)结构。另外,高熔点Fe元素与热镀锌液接触,在其相界面反

应形成金属间化合物。热浸镀锌层是从钢基体开始依次形成了 Γ 相、 δ_1 相(FeZn_7)、 ζ 相(FeZn_{13})和致密 η 相(纯锌层)的多相结构。其中 δ_1 相含6~11%的铁元素, ζ 相含大约6%的铁元素。从腐蚀电化学的角度看,这种多相结构的热浸镀锌层在酸性磷化溶液中,由于微观相组织的不同,使得磷化反应过程变得更复杂^[20-22]。由于每种热浸镀锌或者热浸镀锌合金镀层的成分与微观相结构不同,导致了磷化过程中钢铁零件表面形成磷化膜层的均匀性、膜层成分、微观形貌等不同,进而会影响到磷化膜层与后续电泳漆层的结合力、抗腐蚀性能等^[23-25]。

同样对于热浸镀锌合金钢板来说,常见的热浸镀锌合金是在锌熔池中添加铝、镁、硅、稀土元素等,由于添加的元素不同,获得的热浸镀锌合金层的表面状态、后续磷化膜层的状态等也有不同。如铝元素的加入,使得热浸镀锌铝层表面的锌花较大;在Zn-5%Al中加入微量的Mg元素,则获得的热浸镀锌合金层表面的锌花就会变小,当加入的Mg元素在0.05%以上时,镀层则呈现出暗的银白色。当加入的Al浓度较高时,如Zn-55%Al热浸镀锌合金表面呈银白色,锌花会更明显。

从耐腐蚀性能看,含5%Al的热浸镀锌合金钢板比单纯的热浸镀锌钢板的耐蚀性要好。另外,根据Zn-Al二元相图,在5%Al的位置上出现共晶点,实际检测发现热浸镀锌铝合金在6%Al附近就出现了共晶点。因此,热浸镀5%Al的锌合金中开始析出 β -Zn相时就混有枝晶状微观组织,这对于后续的磷化是有影响的。

在55%Al的热浸镀铝锌合金中加1.6%的Si元素的凝固成膜过程,Zn元素的偏析就会形成树枝状的 α -Al相和相邻的 α -Zn相,在 α 相和 β 相界面以及热浸镀锌铝硅合金层和钢铁基体的界面中也有Si元素的析出,这些同样会影响后续的磷化成膜过程。

实际生产发现,热浸镀Zn-Al合金钢板在进行磷酸盐处理时,受镀层中Al含量的影响较大,含Al小于25%时,可以通过磷化处理在表面获得均匀细致的磷化膜层。而当钢板表面热浸镀锌中含Al为55%时,则很难在零件镀层表面形成磷酸盐膜,即出现磷化不上膜的情况,这是热浸镀锌铝合金镀层中Al含量过高,在磷酸盐溶液中磷化,铝元素的富集阻止了磷酸盐膜的形成。为解决这种含铝量高的热浸镀锌铝合金钢板磷化不上的问题,可以采用置换

析出少量重金属的方法,使高含量铝的热浸镀锌铝合金零件表面获得正常的磷化膜层。

2 电镀锌(锌镍合金)钢板和热浸镀锌(锌铝合金)钢板的磷化工艺

2.1 钢板电镀锌(合金)表面磷化

如前所述,电镀锌(锌合金)或者热浸镀锌钢板的磷化主要是为了获得后续涂装需要的中间过渡层,如阴极电泳的镀锌钢板零件就是为了提高后续电泳漆膜的结合力和耐腐蚀性能而进行磷化处理。由于钢板表面镀锌层的电极电位较负,采用普通碳钢零件的磷化工艺显然就不太合适,因为钢铁磷化溶液的腐蚀性强,易造成钢板表面镀锌层的过量腐蚀,即便形成了表面磷化膜,容易出现表面粗糙、疏松,挂灰等现象,与后续的电泳漆膜结合力差,膜层的耐腐蚀性能也较差。

因此,镀锌钢板的磷化要用电镀锌层的专门磷化溶液和专门的工艺控制(总酸度、游离酸与总酸的酸比、操作温度等)。镀锌钢板磷化处理一般采用低锌磷化溶液,溶液中含镍、锰等成分,形成类“P”(Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O)相结构,不像钢铁零件磷化那样易形成较高“P”比(P/P+H, Zn₃(PO₄)₂·4H₂O为H相)的结晶细致磷化膜,所以与阴极电泳涂层的结合附着力要差。特别是在高温高湿的自然大气环境中,镀锌钢板零件表面的电泳漆膜的附着力会更差,出现电泳漆膜脱落等故障。从理论上讲,阴极电泳涂装前的镀锌钢板零件表面磷化膜一定要致密,才能进行阴极电泳,实现良好的耐腐蚀性能和高的附着性能。

电镀锌钢板在低锌磷化(锌离子浓度0.8~1.5 g)过程中,如果磷化液中锌离子浓度高了,得到的磷化膜层呈针状、叶片状结晶,这对后续的电泳漆膜的附着力,耐腐蚀性能是不利。因此,要严格控制电镀锌钢板磷化溶液的锌离子浓度。按照钢铁磷化的一般理论,在镀锌表面形成磷酸盐覆盖膜的过程包括:电离、水解、氧化、结晶四阶段。镀锌层在磷化液中游离酸的作用下发生溶解($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$),游离酸中的氢离子相应转化为氢气析出($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$),当磷化液中的PO₄³⁻与Zn²⁺浓度达到浓度积时,在镀锌板表面形成多元化磷酸盐膜层,主要成分为Zn₃(PO₄)₂·4H₂O等。磷化液中的基本成分是多种易溶于水的重金属酸式磷酸盐,控制一定的离子浓度及

pH值,就可以在零件表面发生水解反应,当磷化液中锌及其它金属离子达到饱和时,产生结晶并沉积在镀锌零件表面,并且随着结晶沉积的持续,表面就形成了均匀覆盖的磷化膜^[16-18]。随着磷化过程的进行,溶液的总酸度提高,磷化结晶与溶液中沉渣一起覆盖,出现了磷化“挂灰”现象。因此,控制磷化液的总酸度对于磷化成膜非常重要。

通常钢板镀锌磷化膜层主要有以下几种:

(1)磷酸锌系磷化膜, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 磷锌矿/针状,灰色多孔的结晶形膜层,膜厚在 $1.0 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$;

(2)磷酸锌—镍或磷酸锌—锰系(二元系)磷化,由锌、锰(镍)组成的深灰色结晶磷化膜($\text{Zn}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Zn}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),这种膜耐蚀性、涂装性,与电泳涂层的结合力好,膜厚在 $1.0 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$;

(3)磷酸锌—锰—镍系(三元系)磷化膜,是二价锌、锰和镍的混合结晶磷化膜($[\text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ni}](\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),这种膜大部分是有序结晶体,具有好的涂装性能,与电泳漆膜的结合好,膜厚为 $0.5 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ 。

电镀锌钢板在磷化前,表面的残油和污物对形成磷化膜的影响非常大,会造成磷化膜的不完整、多孔、粗糙,甚至不能形成磷化膜等故障。而镀锌溶液在一些复杂管件的某些部位残留,或者镀锌表面的色差等也会对表面形成的磷化膜表面质量带来不利的影响,进而影响后续与电泳漆膜的结合和耐腐蚀性能等。

电镀锌钢板常用的锌、锰、镍三元磷化工艺,如工艺参数控制不当就会使得镀锌表面的磷化膜厚度、晶粒尺寸、色泽等不均匀,无法满足汽车厂商对电镀锌(锌合金镀层)磷化钢板表面磷化膜重和晶粒尺寸的规定。因此,需严格控制镀锌、镀锌合金镀层的磷化生产中的工艺参数(磷化液游离酸度、总酸度、酸比、温度、时间等),以得到均匀致密的磷化膜层。除了磷化生产中的工艺参数要严格控制外,现场技术人员还要认真探索磷化工艺参数对镀锌、镀锌合金表面磷化膜质量的影响规律,找出影响磷化膜重、微观结构形貌和晶粒大小的关键工艺因素,并且根据关键工艺因素提出快速准确的磷化工艺调整方法,制定出合理的镀锌钢板磷化工艺生产规范(如补加磷化液成分或用脱盐水调节游离酸度和总酸度的方法,定期排渣调节总酸,酸比在合适的磷化工艺范围等),保证汽车镀锌、镀锌合金钢板零件的磷化

质量,为后续镀锌零件的电泳涂装打下好的基础。

2.2 钢板热浸镀锌(合金)的磷化

热浸镀锌钢板通常用弱碱性的脱脂液,其pH值通常控制在 $10.5 \sim 11.5$ 之间,磷化前一定要做到镀锌零件表面无污,无锈。实际上电镀锌钢板与热浸镀锌钢板表面的镀层成分都是锌元素,采用同类型的脱脂和磷化处理溶液也是可行的。当然,在磷化处理前在 $0.1 \sim 0.2\%$ 的胶体钛表调溶液中进行预处理,然后再进行磷化,这样做可以保证电镀锌或者热浸镀锌零件表面磷化膜层的均匀细致并且膜层薄,能够满足后续阴极电泳涂漆的要求。

当然,对热浸镀锌镀层表面进行磷化处理,要在满足车身涂装前处理要求的前提下,一定要关注磷化膜的晶粒尺寸和微孔电阻是否有利于后续阴极电泳漆膜的厚度增加,与电泳漆膜的结合力等要求。磷化电泳膜层经过石击实验后再进行循环腐蚀试验,发现热浸镀锌板磷化膜的质量是影响电泳漆膜抗石击腐蚀的关键,其中磷化膜的晶粒尺寸越小,对后续的电泳漆膜的抗石击腐蚀能力就会越强^[20]。实际生产中,热浸镀锌钢板磷化液的游离酸要控制低一些,酸比不能太大,游离酸如果下降较快,要及时进行调整,这样才能保证热浸镀锌表面磷化膜的质量稳定。

关于热浸镀锌钢板磷化膜层的微观形貌,在pH为 3.0 ,温度为 45°C 的磷酸锌溶液中磷化 $2 \sim 600 \text{ s}$,零件表面的磷酸锌晶体在锌晶粒内及晶界处均可成核,开始是以接近平行的片状生长,并逐渐向多方向生长成扇骨状的形貌发展。随着磷化处理的进行,零件表面磷酸锌晶体成核和长大,表面的磷化产物的覆盖不断增加,但磷化产物的孔隙是难以避免的,导致磷化后期膜层质量的增量减小,为此,在热浸镀锌钢板经磷化处理后,进行封闭处理是可以提高其耐腐蚀性能的。

对热浸镀锌铝合金镀层来说,要关注磷化成膜过程中溶出铝离子的积累,可能会导致热浸镀锌合金钢板表面形成的磷化膜不太均匀,影响与后续电泳漆层的结合力。所以,控制好磷化液中 Al^{3+} 的含量非常重要。结果表明,磷化液中 Al^{3+} 浓度小于 90 mg/L 时,磷化膜的结晶比较细致,磷化液中 Al^{3+} 浓度大于 90 mg/L 进行磷化,会使得后续电泳漆膜出现边缘起泡、开裂、脱落等现象。磷化液中 Al^{3+} 浓度大于 180 mg/L 零件表面磷化上膜就不完整,当磷化液

中 Al^{3+} 浓度达到210 mg/L时,零件表面就没有磷化膜了。

另外,磷化液中的 Cl^- 也是镀锌磷化中危害较大的一种因素,它能加速热浸镀锌层在磷化过程中的溶解,使表面出现磷化膜疏松、多孔、挂灰等现象,严重时表面就不能形成磷化膜。在实际生产中严格控制磷化液中 Cl^- 浓度不得大于50 mg/L,而且冲洗水中的 Cl^- 浓度要小于30 mg/L,这样才能保证磷化后的表面与电泳涂层的结合力和零件的耐腐蚀性能。

热浸镀锌铝二元合金、三元合金的磷化工艺可以使用热浸镀锌的磷化溶液体系,但是需要结合热浸镀锌合金成分的变化,调整相应的磷化工艺参数。

在磷化成膜过程中,有许多因素会影响到磷化膜层的成膜速度、组织结构及膜层与基体间的结合力、抗冲击性能等。其中表面调整(如胶体钛表调剂)是一道关键工序^[26-27],表调有利于磷化时形成细密均匀的磷化结晶,提高磷化成膜速度,并能提高所涂漆膜的附着力、抗冲击力和耐腐蚀性能,晶粒细小均匀是获得良好磷化膜质量的先决条件。还有,在镀锌磷化液中加入磷化促进剂可以改善磷化膜层的结晶状态,磷化促进剂一般选用亚硝酸根离子和芳香族硝基化合物等成分,另外磷化时间、磷化液温度及pH值等也均会对镀锌表面磷化膜产生影响。

2.3 锌合金镀层的磷化机制分析

电镀锌合金表面的磷化成膜机制比较复杂,受影响因素很多,由于电镀锌、锌合金、热浸镀锌、热浸镀锌合金的表面成分、表面状态的不同,其磷化成膜的具体机理也会有不同。

一般认为镀锌零件浸在磷化溶液中,零件锌镀层表面先形成活性点,活性点一般分布在镀锌零件表面有缺陷的部位,以及溶液中的铁、锡等元素在晶粒边界集中,导致镀锌或者镀锌合金表面发生晶间电化学腐蚀,微阳极区腐蚀溶解,微阴极区还原沉积磷化膜层。

其次是磷化过程中的形核有均匀形核和非均匀形核。通常认为镀锌磷化过程是一个均匀的形核过程,但也有可能夹杂不均匀的形核过程,如锌合金镀层的不均匀相,杂质、表面污染等,也会是不均匀的磷化形核。锌合金镀层的微观组织结构的不均匀,造成了晶粒与晶界处微观结构和组织成分的差异,在磷化过程先发生微阳极区溶解,微阴极区附近的 H^+ 还原,促使磷酸二氢盐多级电离,生成的 PO_4^{3-} 与

微阳极区溶解的 Zn^{2+} 结合沉积,故而在零件表面晶界处优先形核,当锌合金在磷化液中电离解出的 PO_4^{3-} 与磷化液中的 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 等离子的浓度达到过饱和,并且大于 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ 等不溶性磷酸盐的溶度积时,在其镀锌零件表面形成磷酸盐沉淀(磷化膜)。

随着磷化过程中的形核、长大的不断进行,磷酸盐沉淀与水分子一起沉积在锌合金零件的表面,逐渐形成磷化晶核,晶核长大聚集成晶粒,晶粒长大到一定尺寸相互紧密堆积,这其中的化学及电化学反应在不断进行中,逐渐在锌或者锌合金零件表面形成了一层完整的磷化膜层。

3 电镀锌(锌镍合金)钢板和热浸镀锌(锌铝合金)钢板的区别

如前所述,钢板镀锌零件在进行磷化前,先要确定零件表面是电镀锌(或锌合金)钢板还是热浸镀锌(锌合金)镀层钢板,否则会影响钢板镀锌零件的表面磷化膜层质量。尽管都是镀锌(锌合金)钢板,其宏观表面色泽、微观形貌、镀层成分、表面镀锌量等都是不同的,可以用目视的方法进行区别。

从电镀锌钢板与热浸镀锌钢板的表面色泽看,电镀锌钢板表面与热浸镀锌钢板表面都是锌白亮色,但有锌花的表面一定是热浸镀锌钢板。

电镀锌钢板的单面镀锌量要远小于50 g/m²,而热浸镀锌钢板的锌量要远大于50 g/m²,这可以在金相显微镜下观察镀锌钢板的断面镀层厚度来确定是电镀锌还是热浸镀锌。从镀锌层断面还可以看出,电镀锌层与钢铁基体的界面非常清晰,钢铁基体之上的镀层为纯锌或者锌合金;而热浸镀锌或者热浸镀锌合金镀层钢板,在显微镜下观察断面形貌,可以清晰的看出镀层与钢铁基体没有明显的分界,从钢铁基体开始依次为多相组织: Γ 相、 δ_1 相(FeZn_7)、 ζ 相(FeZn_{13})和致密的 η 相(纯锌层)。在区别电镀锌钢板和热浸镀锌钢板后,还要在控制镀锌钢板磷化工艺参数方面进行细化,不管是电镀锌板还是热浸镀锌钢板,都要保证表面磷化膜层的均匀细致、与后续电泳涂层的结合强度要高,而且防护膜层的耐腐蚀性能优良,才能满足严酷环境条件下的应用。

4 电镀锌(锌镍合金)和热浸镀锌(锌铝合金)磷化工艺的发展趋势

鉴于镀锌钢板磷化如此重要,人们在研发新的

磷化工艺技术方面也做出了很大的努力,主要集中在环保、节能等方面。如:无亚硝酸盐磷化,无镍离子磷化,无磷元素化学转化、低温磷化等技术^[28-30]。

汽车镀锌钢板阴极电泳涂装前的磷化溶液通常是三元锌系磷化,是在含有较高锰离子、镍离子的磷化溶液中进行的,得到的磷化膜层的耐碱性较好。但是由于国家对废水中镍一类的重金属离子的严格限制,所以需要研发无镍、无亚硝酸盐的环保型镀锌表面磷化工艺技术。

镍离子是镀锌钢板磷化液中的重要添加成分,具有细化磷化膜层晶粒,填充空隙以及提高耐腐蚀性能等作用,但是溶液中的重金属离子对于环境的危害,研发和应用无镍或低镍镀锌钢板的磷化已成为人们关注的热点。如使用间硝基苯磺酸盐作为促进剂代替镍离子,而且降低磷化液中硝酸根离子的含量($\leq 0.5\text{g/L}$),从而在镀锌钢板表面获得良好性能的磷化膜层。

用钙离子代替镍离子改变磷化膜的晶粒形态,为细致的球状晶形结构,另外钙改性磷化液中获得的磷化膜层有较高的腐蚀电位和较小的腐蚀电流,镀锌钢板在 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 这种新三元磷化液中成膜无需进行表面调整预处理,获得的磷化膜层晶粒细致、均匀,取代传统的 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 三元磷化工艺具有一定的优势,在汽车及卷钢材料上作为电泳涂装的前处理工艺而获得了一定的应用^[31]。

亚硝酸盐也是镀锌钢板磷化中常用的一种促进剂成分,它能消耗磷化反应时零件界面上产生的氢气,促进磷化膜层的生成,但亚硝酸盐对人体健康有害,同时存在磷化渣多等问题。曾有建议提出使用双氧水、羟氨基类化合物和有机硝基化合物等代替亚硝酸盐,但是双氧水存在不稳定等情况,其它促进剂还需要磷化工艺生产的实践考验,因此仍然需要人们在环保、稳定的磷化促进剂方面加大研发力度。

镀锌钢板的磷化工艺生产中,通常会产生大量的沉渣及含磷排放物,这些都会对环境造成污染,因此,镀锌钢板零件的无磷磷化技术受到了人们的关注,目前研发的有两类工艺,有可能代替传统的镀锌磷化工艺,一类是以氟锆酸为主要成膜物的纳米陶瓷膜处理,另一类是硅烷类化学转化处理,后者是用硅烷偶联剂或者硅氧烷混合物作为化学转化的主成膜成分,再加入水性环氧树脂等成分共同进行无磷磷化处理。实际上这类无磷成分的镀锌钢板化学转

化在实用中还存在一些问题,如磷化转化溶液的稳定性、表面膜层的质量稳定性,与后续电泳涂层的结合等都需要进一步完善。

现有的镀锌钢板磷化溶液大多需要在中温($40\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$)或高温($80\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$)下进行,溶液温度较高,势必会增加能耗,增加碳排放量。因此,研发相对低温的镀锌化学磷化工艺在降低碳排放的今天就显得更为重要。众所周知,镀锌磷化溶液的温度低时(如 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下),磷化成膜的速度就慢,导致生产效率下降。因此,研发低温磷化过程中的反应促进剂同样重要,促进剂是提高镀锌磷化成膜效率的一种好方法,如用硅烷偶联剂修饰的聚磷腈-聚醚砜嵌段共聚物作为促进剂来提升低温镀锌磷化成膜的效率,或者加入磺化聚磷腈-纳米氧化铯复合物等作为磷化促进剂都有好的效果,包括获得磷化膜层与后续涂层的附着力和防护性能。另外将酒石酸钾钠、硝酸胍和硝基苯磺酸盐复配,也可以使镀锌钢板磷化液的温度降下来,并且能够获得满足表面性能指标要求的磷化膜层。

当然,在进行低温磷化工序前,进行表面调整剂溶液(胶体钛表调)的处理,也可使低温磷化获得的膜层质量提升。因此,选择合适的磷化表调剂非常重要,关键是表面调整剂构成的表调处理溶液要稳定,表调剂成分不会影响后续磷化溶液的的稳定和磷化膜层的质量。

从镀锌磷化技术的新发展趋势看,上面介绍的一些无磷、无镍离子,低温磷化等技术,仍然需要技术人员根据镀锌钢板磷化的实际,加大实际生产考核力度,使得这些新的镀锌钢板磷化技术早日发挥作用,取得好的应用效果。

5 结论

综上所述,由于电镀锌、热浸镀锌钢板本身在锌层的附着量、镀层的微观组织结构等方面有较大差异,所以在后续的磷化处理过程中,严格控制其工艺参数、磷化处理前的零件表面状态、磷化液中部分金属离子浓度等非常重要。

表面磷化作为电镀锌、热浸镀锌钢板零件的阴极电泳涂漆前的处理工艺,采用含较高锰离子、镍离子等成分的三元锌镍锰系磷化溶液,可以获得与后续电泳漆膜结合良好的磷化膜层,耐腐蚀性能也会得到大幅度提高。

从环保和节能的角度看,镀锌钢板零件磷化未来将向着环保型、无亚硝酸盐,无镍、无磷、低温磷化等工艺方面发展。

参考文献

- [1] 唐春华. 锌及锌合金板材的磷化工艺[J]. 材料保护, 2000, 33(11): 26-35.
Tang C H. Phosphating process of zinc and zinc alloy sheet[J]. Materials Protection, 2000, 33(11): 26-35 (in Chinese).
- [2] 郝晓东, 刘昕, 张建, 等. 钢板表面状态对磷酸盐保护膜的影响[J]. 轧钢, 2013, 30(6): 25-28.
Hao X D, Liu X, Zhang J, et al. Influences of plate surface states on phosphate protective film[J]. Steel Rolling, 2013, 30(6): 25-28 (in Chinese).
- [3] 唐春华. 金属表面磷化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 3-4.
- [4] 王红洲. 21 世纪面向汽车工业的磷化技术[J]. 汽车工艺与材料, 2006, 6: 5-10.
Wang H Z. Phosphating technology for automotive industry in the 21th century[J]. Automobile Technology & Material, 2006, 6: 5-10 (in Chinese).
- [5] 原霞, 王衍强. 汽车用镀锌钢板磷化处理专利技术分析[J]. 云南化工, 2019, 46(4): 122-123.
Yuan X, Wang Y Q. Patent technology analysis of phosphating treatment of galvanized steel plate for automobile[J]. Yunnan Chemical Technology, 2019, 46(4): 122-123 (in Chinese).
- [6] 朱久发. 汽车用镀锌板预磷化和磷化技术[J]. 武钢技术, 2007, 45(3): 49-53.
Zhu J F. Brief introduction to prephosphating and phosphating technology of galvanized steel sheets for automobile[J]. Wisco Technology, 2007, 45(3): 49-53 (in Chinese).
- [7] 谭海林, 李新立, 李安忠, 等. 电镀锌板的磷化[J]. 汽车工艺与材料, 2004(3): 19-24.
Tan H L, Li X L, Li A Z, et al. Phosphating of electrogalvanized sheet[J]. Automobile Technology & Material, 2004(3): 19-24 (in Chinese).
- [8] 孙晨航, 曹洋. 电镀磷化产品工艺与质量稳定控制[J]. 金属世界, 2020, 4: 75-77, 80.
Sun C H, Cao Y. Technology and quality stability control of electrogalvanizing phosphating products[J]. Metal World, 2020, 4: 75-77, 80 (in Chinese).
- [9] Bustamante G, Fabri-Miranda F J, Margarit C P, et al. Influence of prephosphating on painted electrogalvanized steel[J]. Progress in Organic Coating, 2003, 46(3): 84-90.
- [10] Filho J F S, Lins V F C. Crystallographic texture and morphology of an electrodeposited zinc layer[J]. Surface Coating Technology, 2006, 200(9): 2892-2899.
- [11] 顾训雷, 单玉桥, 刘常升. 工艺参数对高速电镀锌层形貌和织构的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(8): 1910-1915.
Gu X L, Shan Y Q, Liu C S. Effects of technological parameters on morphology and texture of high speed galvanized coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(8): 1910-1915 (in Chinese).
- [12] 曾险峰, 刘刚, 谭小生, 等. 锌合金表面涂装前磷化处理对膜层结合力的影响[J]. 材料保护, 2018, 51(3): 64-67, 82.
Zeng X F, Liu G, Tan X S, et al. Effects of pre-phosphating treatment before coating-process on the adhesion of coating of zinc alloy[J]. Materials Protection, 2018, 51(3): 64-67, 82 (in Chinese).
- [13] 陈泽民, 张巧云, 李志林. 电泳涂装常温磷化工艺及磷化膜性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(6): 351-354.
Chen Z M, Zhang Q Y, Li Z L. Phosphating technology and phosphating film property at room temperature before electrophoretic coating[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2008, 28(6): 351-354 (in Chinese).
- [14] 李金华. 磷化膜对锌板表面涂层附着力的影响[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 33-34.
Li J H. The effect of phosphating films on the adhesive force of coatings on the surface of galvanized iron boards[J]. Surface Technology, 2006, 35(2): 33-34 (in Chinese).
- [15] 董蓓, 魏星, 刘渊媛, 等. 磷化工艺对电镀锌预磷化板磷化膜质量的影响[J]. 材料保护, 2018, 51(12): 72-76.
Dong B, Wei X, Liu Y Y, et al. Effect of phosphating process on the quality of phosphating film on electrogalvanized Sheet[J]. Materials Protection, 2018, 51(12): 72-76 (in Chinese).
- [16] 杨成志, 董蓓, 彭周, 等. 表面缺陷对预磷化电镀锌板磷化膜质量的影响[J]. 材料保护, 2018, 51(2): 9-13.
Yang C Z, Dong B, Peng Z, et al. Effect of surface defects on quality of phosphating film on electrogalvanized steel sheet[J]. Materials Protection, 2018, 51(2): 9-13 (in Chinese).
- [17] Klusmann E, Schultze J W. pH-Microscopy: technical application in phosphating solutions[J]. Electrochimica Ac-

- ta, 2003, 48: 3325-3332.
- [18] 张雨泉, 顾训雷, 杨芃, 等. 电镀锌预磷化板晶粒度和粗糙度的工艺控制[J]. 材料与冶金学报, 2015, 14(1): 40-43.
- Zhang Y Q, Gu X L, Yang P, et al. Controlling process of grain size and surface roughness of prephosphated galvanized steel[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2015, 14(1): 40-43 (in Chinese).
- [19] 郑凯, 施凯顺, 李红艺, 等. 低碳钢表面锌-镍合金镀层的质量评价[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(2): 5-7, 31.
- Zheng K, Shi K S, Li H Y, et al. Quality evaluation of zinc-nickel alloy layer on low carbon steel surface[J]. Plating and Finishing, 2013, 35(2): 5-7, 31 (in Chinese).
- [20] 黎敏, 郝玉林, 赵晓非, 等. 磷化对热镀锌板电泳漆膜抗石击腐蚀性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(3): 104-108.
- Li M, Hao Y L, Zhao X F, et al. Effect of phosphating on corrosion resistance of electrophoretic coating on hot-dip galvanized steel sheet after stone chipping[J]. Electroplating & Finishing, 2019, 38(3): 104-108 (in Chinese).
- [21] 计遥遥, 王辉, 李子涛, 等. 表面形貌对热浸镀锌钢板铬系前处理性能的影响[J]. 安徽冶金科技职业学院学报, 2020, 30(3): 9-11.
- Ji Y Y, Wang H, Li Z T, et al. Surface morphology of hot dip galvanized steel sheet as its influence on compatibility with zirconium-based film[J]. Journal of Anhui Vocational College of Metallurgy and Technology, 2020, 30(3): 9-11 (in Chinese).
- [22] 刘武华, 胡燕慧, 张浩, 等. 磷化处理对无铬钝化热镀锌板耐蚀性能的影响[J]. 轧钢, 2020, 37(3): 40-43.
- Liu W H, Hu Y H, Zhang H, et al. Effect of phosphating on corrosion resistance of chromium freepassivated hot dip galvanized sheet[J]. Steel Rolling, 2020, 37(3): 40-43 (in Chinese).
- [23] 刘贤明, 王彤, 郑健斌. 光整热镀锌板磷化过程中铝离子的影响及消除[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(4): 48-50.
- Liu X M, Wang T, Zheng J B. Effect and elimination of aluminum ions in phosphating of bright and level hot dip galvanized sheet[J]. Electroplating & Finishing, 2002, 21(4): 48-50 (in Chinese).
- [24] Wolpers M, Angeli J. Activation of galvanized steel surface before zinc phosphating-XPS and GDOES investigations[J]. Applied Surface Science, 2001, 179: 281-291.
- [25] 林碧兰, 孔纲, 卢锦堂, 等. 热镀锌层上磷酸锌转化膜的生长与耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5): 800-806.
- Lin B L, Kong G, Lu J T, et al. Growth and corrosion resistance of zinc phosphate conversion coatings on hot dip galvanized steel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(5): 800-806 (in Chinese).
- [26] 董蓓, 涂元强, 杨成志. 磷酸钛表调工艺对电镀锌磷化膜质量的影响[J]. 材料保护, 2016, 49(10): 53-55.
- Dong B, Tu Y Q, Yang C Z. Effect of surface activating process of titanium phosphate on quality of phosphating film onelectro galvanized steel[J]. Materials Protection, 2016, 49(10): 53-55 (in Chinese).
- [27] 叶法军, 李承樵. 表调对汽车涂装磷化成膜的影响[J]. 材料保护, 2006, 39(11): 62-64.
- Ye F J, Li C Q. Effect of surface modulation by colloidal Ti-Salt on the performance of phosphating coating used for automobile[J]. Materials Protection, 2006, 39(11): 62-64 (in Chinese).
- [28] 张创优, 汤晓东, 张振海, 等. 镀锌钢板表面新型晶态磷化技术的研究[J]. 材料保护, 2016, 49(6): 35-38.
- Zhang C Y, Tang X D, Zhang Z H, et al. Novel crystalline phosphating technology on surface of galvanized steel sheet[J]. Materials Protection, 2016, 49(6): 35-38 (in Chinese).
- [29] 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, 2011, 39(2): 87-89.
- Li H L, Zhang S L, Yang Y P. Research and development of environmentally friendly phosphating accelerator[J]. Surface Technology, 2011, 39(2): 87-89 (in Chinese).
- [30] Kong G, Liu L Y, Lu J T, et al. Corrosion behavior of lanthanum-based conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel in aerated 1 M NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2011, 53(4): 1621-1624.
- [31] 戴崇良, 李智, 张强国, 等. 镀锌钢板钙改性磷化膜生长机理的研究[J]. 电镀与环保, 2007, 27(6): 26-29.
- Dai C L, Li Z, Zhang Q G, et al. Film forming mechanism of calcium-modified phosphating coating on galvanized steel[J]. Electroplating & Pollution Control, 2007, 27(6): 26-29 (in Chinese).