

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.01.014

磷化膜无铬封闭工艺研究

李琼¹, 李旭勇¹, 吴宁¹, 夏媛¹, 张东升¹, 王春霞^{2*}(1. 中航工业洪都航空工业集团有限责任公司, 江西 南昌 330024;
2. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 针对磷化膜重铬酸填充的有毒有害问题, 设计开发基于碱溶性聚丙烯酸树脂的无铬封闭液的配方及工艺, 以点滴时间为评判指标, 通过单因素实验考察了水性树脂种类、碱性助溶剂种类、硅溶胶含量、交联剂种类的影响, 确定封闭液的主要组成为聚丙烯酸树脂 PAA 671、氨水、硅溶胶、锆交联剂; 利用正交试验考察了氨水、硅溶胶、锆交联剂的影响, 结果显示硅溶胶含量为最重要因子, 其次为锆交联剂。浓缩封闭液组成为 17.5 wt.% PAA 671、14 wt.% 中性硅溶胶、14 wt.% 氨水、0.14 wt.% 有机锆交联剂, 余量为离子水, 使用时按 2:5 用去离子水稀释; 封闭工艺为: 试样在封闭液中浸泡 2 min, 然后在 70~85 °C 下烘干 15~30 min。

关键词: 磷化膜; 无铬; 封闭; 丙烯酸树脂

中图分类号: TG172.8 **文献标识码:** A

Study on chromium-free sealing process of phosphating film

Li Qiong¹, Li Xuyong¹, Wu Ning¹, Xia Yuan¹, Zhang Dongsheng¹, Wang Chunxia^{2*}

(1. AVIC Hongdu Aviation Industry Group Co., Ltd., Nanchang 330024, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Aiming at the toxic and harmful problem of dichromate filling in phosphating film, the formula and process of chromium-free sealing solution based on the alkali-soluble polyacrylic resin were designed and developed. Taking the dropping time as the evaluation index, the effects of the type of water-soluble resin, the type of alkaline cosolvent, the content of silica sol and the type of cross-linker were investigated through the single-factor experiment. The main components of the sealing solution were determined to be PAA 671 resin, ammonia, silica sol and zirconium cross-linking agent. The influences of ammonia, silica sol and zirconium cross-linking agents were investigated by orthogonal experiment. The results showed that the content of silica sol was the most important factor, followed by the zirconium cross-linking agent. The concentrated sealing solution group was 17.5 wt.% PAA 671, 14 wt.% neutral silica sol, 14 wt.% ammonia water, 0.14 wt.% organic zirconium cross-linking agent, and the rest was ionic water, which was diluted with deionized water at a ratio of 2:5. The sealing process was as follows: the sample was soaked in the sealing liquid for 2 min, and then dried at 70–85 °C for 15–30 min.

Keywords: phosphating film; chromium-free; sealing process; polyacrylic resin

收稿日期: 2022-11-25

修回日期: 2023-05-31

作者简介: 李琼(1986—), 女, 硕士, 高级工程师, email: 419775952@qq.com

*通信作者: 王春霞(1975—), 女, 硕士, 副教授, email: wx95@163.com

磷化膜具有优异的吸附性而被广泛用于涂装的前处理,以提高漆膜的结合力和防护性能^[1-4]。然而相关研究表明在高腐蚀环境下磷化膜会发生转变,引起涂层提前失效^[5-6]。其原因在于磷化膜本身是多孔的,易遭受机械损伤,故而腐蚀介质渗透过漆膜形成腐蚀电池;随着腐蚀反应的进行,腐蚀电池的pH可达到12~14,如此高碱性环境会引起磷化膜溶解。为提高磷化膜的稳定性,通常采用重铬酸钾对磷化膜进行填充,从而提高防腐性能。然而六价铬的高毒、高致癌性致使国内外学者开展了大量的无铬封闭工艺研究,以期取代六价铬填充技术^[7-8]。

邵红红等^[9]使用硅酸钠溶液对316L不锈钢锌-钙系磷化膜进行封闭处理,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^[10]使用硅酸钠溶液对普通碳钢锌-锰系磷化膜进行封闭处理,通过单因素实验得到了硅酸钠封闭的工艺条件。林碧兰等^[11]使用硅酸钠溶液对热镀锌板锌系磷化膜进行封闭处理,并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^[12]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。Lin B L等^[13]研究发现,钼酸盐添加剂可大幅降低磷化膜的孔隙率,有效提高磷化膜的耐蚀性。

表1 30CrMnSi主要元素及质量含量

Tab.1 Main elements and mass contents of 30CrMnSi

元素	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu
含量/(wt.%)	0.28~0.34	0.90~1.20	0.80~1.10	≤0.025	≤0.025	0.80~1.10	≤0.030	≤0.025

主要药品:磷酸三钠、OP乳化剂、盐酸、磷酸、磷酸一氢钠、磷酸二氢钠、氢氧化钠、碳酸钠、硝酸锌、氟化镍、柠檬酸、氨水、乙醇、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、中性硅溶胶、单组分交联剂、有机铝交联剂、有机钛交联剂、硝酸铈、植酸、钼酸钠、硅酸钠、氯化钠、五水硫酸铜、氯化钾、脂肪醇聚氧乙烯醚、N,N-二

水性丙烯酸树脂因具备良好的综合性能以及环境友好特性,被广泛应用于金属表面防护领域^[14-15]。孙伟等^[16]研究发现硅溶胶改性丙烯酸树脂对镀锌三价铬钝化膜封闭处理,增加了有机膜层的交联度和致密度,有效增强镀锌三价铬钝化膜的耐腐蚀性能和热稳定性能。江茜等^[17]使用水溶性丙烯酸树脂作为成膜剂对镀锌钢进行封闭处理,通过单因素对比实验得到了水溶性丙烯酸树脂封闭的最佳工艺条件。宫丽等^[18]用经硅溶胶改性的丙烯酸树脂处理热镀锌板,24 h盐雾试验显示其白锈面积比仅为7%,低于铬酸盐钝化膜的30%。

然而利用水性聚丙烯酸树脂封闭磷化膜的研究未见报道。本文首先比较不同水性聚丙烯酸树脂的封闭效果,并利用正交试验优化了配方,为磷化膜无铬封闭提供参考。

1 实验

1.1 材料及药品

本实验所用基材为30CrMnSi钢片,其规格为50.0 mm×30.0 mm×0.5 mm,其主要元素及含量见表1。

甲基乙醇胺,以上试剂均为分析纯,生产厂家为西陇化工股份有限公司。聚丙烯酸树脂PAA 670、PAA 671、PAA 678、PAA 682由巴德富提供,4种水性聚丙烯酸树脂性能对比如表2所示。中性硅溶胶由德州市晶火技术玻璃有限公司提供。

表2 4种聚丙烯酸树脂性能对比

Tab.2 Comparison of properties of 4 kinds of polyacrylic resins

聚丙烯酸树脂	外观	固体分含量/(wt.%)	平均分子量	酸值	T _g /°C	软化值/°C
PAA 670	透明颗粒固体	98.6	13000	213	73	143
PAA 671	透明颗粒固体	99.6	17250	214	128	173
PAA 678	透明颗粒固体	98.7	8600	215	85	165
PAA 682	透明颗粒固体	99.5	1700	238	56	105

1.2 磷化膜无铬封闭工艺流程

操作工艺如下:打磨→化学除油→热水洗→冷

水洗→酸洗→冷水洗→磷化→常温水洗→吹干→封闭→烘干。

除油配方及工艺:8~12 g/L 氢氧化钠、50~60 g/L 碳酸钠、50~60 g/L 磷酸三钠、2~3 g/L OP 乳化剂,温度 70~80 °C,时间 10 min。

磷化配方及工艺:30 g/L 磷酸二氢锌、8 g/L 磷酸、80 g/L 硝酸锌、2 g/L 氟化镍、1.2 g/L 柠檬酸,温度 60 °C,时间 10 min。

烘干条件:65~105 °C,15~30 min

中性硅溶胶的指标参数如表 3 所示。

表 3 中性硅溶胶的性能参数

Tab. 3 Performance parameters of neutral silica sol

SiO ₂ 含量/ (wt.%)	Na ₂ O 含量/ (wt.%)	pH	密度/ (g·cm ⁻²)	粒度/nm
30.0±1	≤0.2	6.5~8.0	1.19~1.21	8~15

1.3 性能表征

硫酸铜点滴实验:41 g/L 五水硫酸铜、33 g/L 氯化钠、13 mL/L 盐酸混合,记录测试滴液由天蓝色变成土红色时间,表征其耐蚀性。

根据 GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格实验》测定磷化膜的结合力。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸树脂种类对封闭膜耐蚀性的影响

PAA 670(a)、PAA 671(b)、PAA 678(c)、PAA 682(d)都为碱溶性聚丙烯酸,因此首先将 5 g 树脂加热溶解于 20 mL 浓度为 4 wt.% 的氢氧化钠水溶液中,待树脂完全溶解后再用去离子水按比例稀释至 6 wt.%,并调节 pH 至 7~8。将磷化后的 30CrMnSi 试片置于封闭液中处理 2 min,取出后在温度 85 °C 下干燥 20 min。图 1 是硫酸铜点滴测试结果,数据显示 4 种树脂封闭都能提高磷化膜的点滴时间,分别为 85.4 s、92.4 s、84.1 s 及 81.2 s,其中 PAA 671 点滴时间最长为 92.4 s,即 PAA 671 封闭效果最佳,因此选择 PAA 671 为封闭液的主要成膜剂。

2.2 PAA 671 树脂浓度对封闭膜点滴时间的影响

将浓度为 20 wt.% 的 PAA 671 溶液用去离子稀释至不同浓度。各浓度封闭液的点滴时间如图 2 所示。不稀释时封闭膜的点滴时间为 350 s,尽管高浓度时点滴时间较长,但是试样表面均匀性较差,表面有明显的流痕;稀释至 15 wt.%、10 wt.%、7.5 wt.% 时,样品表面均匀性仍然较差;当稀释至 6 wt.% 时样品表面均匀、无明显留痕。综合考虑表面状态及点

滴时间,认为树脂浓度在 5 wt.%~6 wt.% 较为适宜。

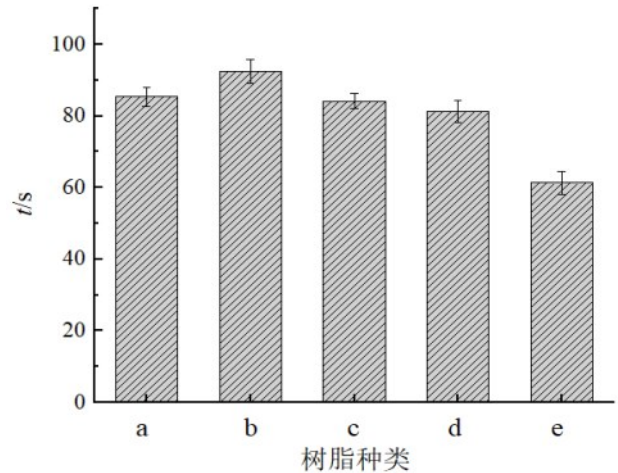


图 1 不同树脂封闭磷化膜的点滴时间

Fig.1 Drop time of sealing phosphating film with different resins

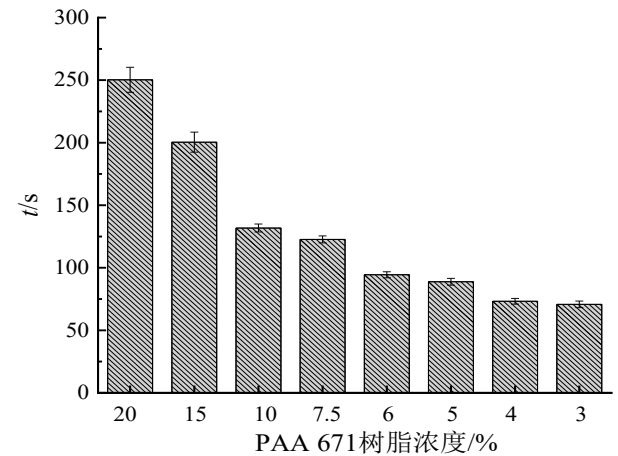


图 2 PAA 671 树脂浓度对封闭膜点滴时间的影响

Fig.2 Effect of the concentration of PAA 671 on the drop time

2.3 碱性助溶剂对封闭膜耐蚀性的影响

PAA 671 为碱溶性树脂,氢氧化钠(E)虽然可以使 PAA 671 溶解于水形成透明溶液,但是 Na⁺ 残留于封闭膜中会破坏其耐水性,因此考察了不同碱性助溶剂的影响,其结果如表 4 所示。在不加碱性助溶剂时 PAA 671 基本不溶于水,而氨水(A)、乙醇胺(B)、二乙醇胺(C)、三乙醇胺(D)等都可促使 PAA 671 溶解,其中氨水和乙醇胺促溶效果较好,可能和氨水、乙醇胺碱性较强有关。

将不同碱性助溶剂促溶解的 PAA 671 溶液稀释至 6 wt.%,并调节 pH 至 7~8。实验结果如图 3 所示,

图3显示封闭后的点滴时间大小顺序为:氨水>乙醇胺>氢氧化钠>二乙醇胺>三乙醇胺,即以氨水为助溶剂效果最佳。其原因可能为氨水挥发性较强,在后续加热过程中氨水会挥发、残留较少,因而不会显著影响膜层的耐水性,后续以氨水作为PAA 671树脂的助溶剂。

表4 碱性助溶剂对树脂水溶性的影响
(5 g PAA 671, 20 g 水)

Tab.4 Effect of basic cosolvent on water solubility of resin
(5 g PAA 671, 20 g water)

助溶剂种类	不加助溶剂	氨水	乙醇胺	二乙醇胺	三乙醇胺	NaOH
实验现象	乳白色;不溶解	1 mL 浑浊; 3 mL 溶解	2 mL 溶解	4 mL 浑浊; 6 mL 溶解	4 mL 浑浊; 6 mL 半浑浊; 8 mL 溶解	0.8 g 溶解

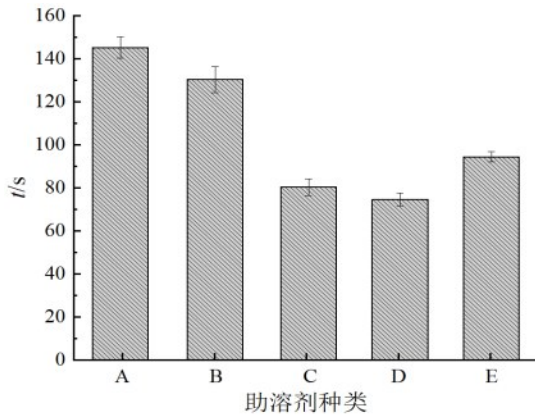


图3 助溶剂种类对点滴时间的影响

Fig.3 The effect of different basic cosolvent on the drop time

2.4 后处理温度和时间的的影响

以氨水为助溶剂的6 wt.% PAA 671为封闭液,烘干时间为20 min,考察烘干温度对点滴时间的影响,如图4所示。从图4可知,封闭膜的点滴时间随着烘干温度升高呈现先增加再稳定最后下降的趋势,当烘干温度超过110 °C时,PAA 671由无色透明状变为黄褐色状,其点滴时间下降可能和PAA 671中水分挥发导致的膜层收缩有关,如汤金伟报道水溶性丙烯酸树脂在100 °C由于水分挥发出现明显的失重^[19]。

将烘干温度固定为75 °C,考察烘干时间的影响,如图5所示。随着烘干时间的增加,封闭试样点

滴时间增加,当烘干时间超过30 min后,继续延长烘干时间,点滴时间下降。其原因同高温烘烤点滴时间下降相同,即长时间或高温烘烤水分挥发导致膜层收缩。经实验确定,烘干时间在15~30 min耐腐蚀性较好。

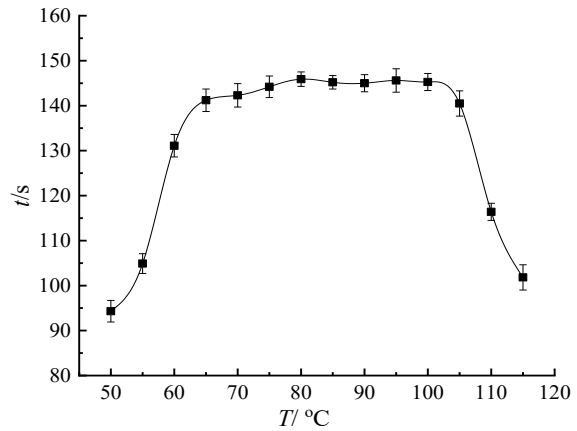


图4 烘干温度对点滴时间的影响

Fig.4 The effect of baking temperature on the drop time

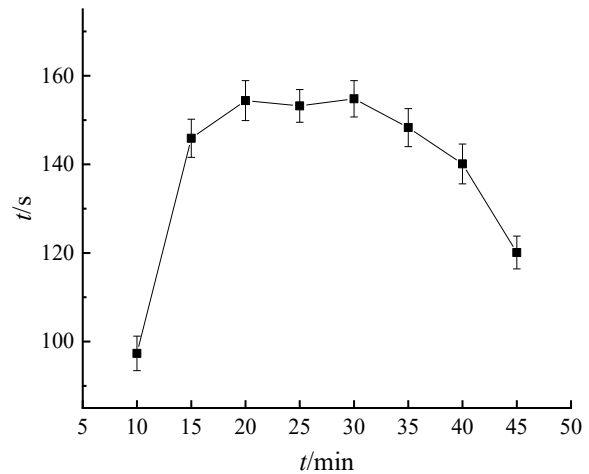


图5 烘干时间对点滴时间的影响

Fig.5 The effect of baking time on the drop time

2.5 添加物对PAA 671封闭膜耐蚀性的影响

丙烯酸树脂要达到水溶性通常会引入亲水基团的—OH和—COO,这必然导致水溶性丙烯酸树脂本身的耐腐蚀性较差^[16],将硅溶胶引入水溶性丙烯酸树脂体系中可增强膜层物理屏蔽作用及综合性能,其原理在于硅溶胶会通过Si—OH的缩合反应形成网络状—Si—O—Si结构^[18]。因此探究硅溶胶添加量对封闭膜耐腐蚀性能的影响。从图6可看出,添加0.5 wt.%~2.0 wt.%的硅溶胶可以有效提高封闭效果,当硅溶胶添加量超过2 wt.%时,随着其含

量增加封闭膜的耐腐蚀性能下降。

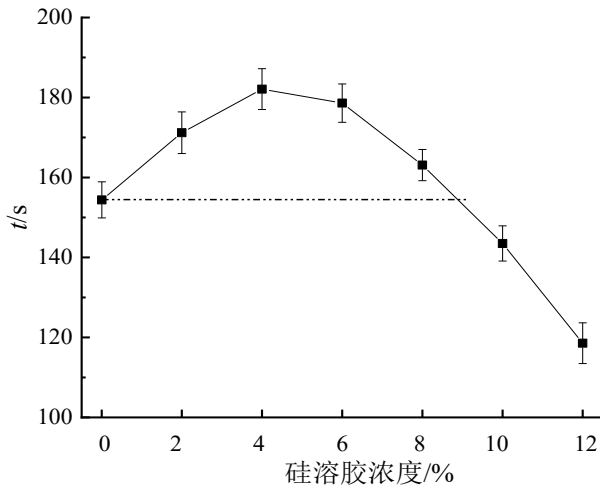


图6 硅溶胶浓度对点滴时间的影响

Fig.6 The effect of mas concentration silica sol on the drop time

如图7所示,相对于无交联剂(I),有机钛交联剂(II)和有机锆交联剂(III)都能提高封闭膜的耐腐蚀性能,且锆交联剂的效果要优于钛交联剂。其作用机理是在固化成膜时金属离子交联剂与聚丙烯酸树脂中—COO—进行配位结合达到交联作用^[20-21]。

根据单因素实验结果,初步确定封闭剂的主要组成为PAA671、硅溶胶、氨水、锆交联剂。

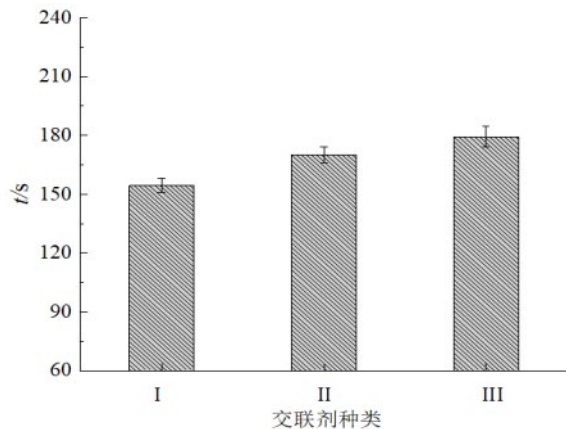


图7 交联剂对点滴时间的影响

Fig.7 The effect of cross-linking agent on the drop time

2.6 正交试验分析

考虑到氨水、硅溶胶、锆交联剂对PAA 671封闭效果有明显影响,称取5 g PAA 671,加入硅溶胶、氨水、锆交联剂,余量为水,配制成100 g封闭液,采用三因素、三水平的 $L_9(3^3)$ 正交表设计实验(见表5及

表6),以点滴时间为评定标准,优化封闭液配方。如表6所示,因素主次排序为:硅溶胶>锆交联剂>氨水。以点滴时间作为指标而言,正交试验优化的结果为:硅溶胶4 g、氨水4 mL、锆交联剂0.04 g,所得的封闭膜在正交试验中耐腐蚀性最佳。即浓缩液组成为17.5 wt.% PAA 671、14 wt.%中性硅溶胶、14 wt.%氨水、0.14 wt.%有机锆交联剂,余量为离子水,使用时按2:5用去离子水稀释。

表5 正交试验因素表

Tab.5 The factor table of orthogonal experiment

水平	因素		
	硅溶胶(A)/g	氨水(B)/mL	锆交联剂(C)/g
1	2	2	0.04
2	4	3	0.08
3	6	4	0.12

表6 正交试验结果

Tab.6 Results of orthogonal experiment

实验号	硅溶胶(A)	氨水(B)	锆交联剂(C)	点滴时间/s
1	1	1	1	201
2	1	2	2	218
3	1	3	3	274
4	2	1	2	293
5	2	2	3	369
6	2	3	1	434
7	3	1	3	387
8	3	2	1	240
9	3	3	2	232
K_1	693	734	875	—
K_2	1096	827	743	—
K_3	859	940	1030	—
k_1	231	245	292	—
k_2	365	276	248	—
k_3	286	313	343	—
R	134	68	95	—
因素主次	A>C>B			
优化方案	A ₂ C ₁ B ₃			

2.7 附着力测试

在同样磷化膜上重铬酸钾填充后点滴时间为280 s,而优化的PAA 671封闭液封闭后磷化膜的点滴时间能达到7 min以上。图8是PAA 671封闭的磷化膜与漆膜的结合力测试结果,如图所示切口平

整,无明显脱落,证明PAA 671封闭后与漆膜的附着力良好。

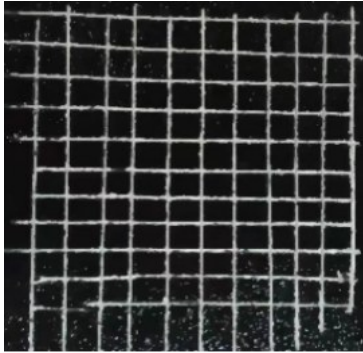


图8 PAA 671封闭的磷化膜与漆膜的结合力测试结果

Fig.8 Test results of adhesion between paint film and phosphating film after sealing with PAA 671

3 结论

本文通过丙烯酸成膜剂、稀释倍数、助溶剂、烘干温度、烘干时间、硅溶胶和交联剂单因素实验确定封闭液的基本配方,对助溶剂、铝交联剂和硅溶胶三因素三水平进行正交试验确定最佳封闭工艺,然后对最佳封闭工艺与传统的六价铬封闭进行性能表征对比。PAA 671封闭液的组成为:17.5 wt.% PAA 671、14 wt.%中性硅溶胶、14 wt.%氨水、0.14 wt.%有机铝交联剂,余量为离子水,使用时按2:5用去离子水稀释。封闭工艺为:在封闭液中浸泡2 min,然后在70~85 °C下烘干15~30 min。封闭后点滴实验远超重铬酸填充,漆膜附着力良好。

参考文献

- [1] Tamilselvi M, Kamaraj P, Arthanareeswari M, et al. Progress in zinc phosphate conversion coatings: A review[J]. International Journal of Advanced Chemical Science and Applications, 2015, 3(1): 25-41.
- [2] Zhang L S, Jiang Y, Zai W, et al. Fabrication of superhydrophobic calcium phosphate coating on Mg-Zn-Ca alloy and its corrosion resistance[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26(12): 6117-6129.
- [3] Schneider P, Sigel R, Lange M M, et al. Activation and fluoride-assisted phosphating of aluminum-silicon-coated steel[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(10): 4224-4232.
- [4] Jaskova V, Kalendova A. Anticorrosive coatings containing modified phosphates[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75(4): 328-334.
- [5] Tae-ho Y. Phosphate stabilization by non-chromate post-rinse treatment[D]. American Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1987.
- [6] Iezzi R A, Leidheiser H. Surface characteristics of cold-rolled steel as they affect paint performance[J]. Corrosion, 1981, 37(1): 28-38.
- [7] Velasquez C S, Pimenta E P S, Lins V F C. Anticorrosive behavior and porosity of tricationic phosphate and zirconium conversion coating on galvanized steel[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(5): 2138-2147.
- [8] Tamilselvi M, Kamaraj P, Arthanareeswari M, et al. Effect of nano ZrO₂ on nano zinc phosphating of mild steel[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5: 8880-8888.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Lin B L, Lu J T, Kong G. Effect of molybdate post-sealing on corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel[J]. Corrosion Science, 2008, 50(4): 962-967.
- [14] 车淳山, 黄清, 孔纲, 等. 水性丙烯酸树脂作为金属表面钝化剂的研究现状[J]. 材料保护, 2014, 47(2): 60-63.
- [15] 冯桂卿, 翁柔芝. 水溶性丙烯酸树脂封闭涂料性能及其应用[J]. 电镀与涂饰, 1982(3): 31-33.
- [16] 孙伟, 朱立群, 李卫平, 等. 硅溶胶改性水性丙烯酸树脂对镀锌三价铬钝化膜的封闭作用[J]. 材料工程, 2018, 46(12): 110-116.
- [17] 江西, 胡哲, 黎冬瑛, 等. 镀锌层无铬封闭工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(23): 1020-1023.
- [18] 宫丽, 卢燕平. 纳米硅溶胶/丙烯酸复合防腐薄膜的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(1): 17-19.
- [19] 汤金伟, 陈晓红, 冯俏君, 等. 聚丙烯酸增稠剂的制备及在日化中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(5): 55-58.
- [20] 原堃, 罗跃, 黄志明, 等. 有机铝交联剂的制备及其性能[J]. 合成化学, 2019, 27(8): 669-672.
- [21] 魏忠强, 李小瑞, 刘观军, 等. 有机钛交联剂的合成及流变性能评价[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(25): 7492-7495.