

## 阴极电泳涂装用锌镍锰三元磷化液的研究

李保松<sup>1</sup>, 林 安<sup>1</sup>, 甘复兴<sup>1</sup>, 张绪建<sup>2</sup>

(1. 武汉大学资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430079; 2. 武汉博新涂装材料设备有限公司, 湖北 武汉 430070)

**摘 要:** 针对阴极电泳涂装对磷化的特殊要求, 为解决磷化过程中磷化膜碱性过量溶解, 磷化膜过厚导致电泳涂料电沉积速率下降以及膜层耐蚀性差等一系列问题, 研制出了一种与阴极电泳涂装工艺配套的低锌三元磷化液, 通过正交试验优化了成分配比及涂装工艺参数, 表征了磷化膜的表面形貌、晶型结构并检测了其他相关性能。结果表明: 此三元磷化液磷化速度快, 沉渣少, 膜薄而致密, 耐碱性强, 解决了磷化膜与阴极电泳涂装的配套性问题。

**关键词:** 阴极电泳涂装; 磷化; 耐碱性; 耐蚀性

中图分类号: TG156.99

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)04-0022-05

### Study on the Zn-Ni-Mn phosphate solution for cathode-electrophoretic painting

LI Bao-song<sup>1</sup>, LIN An<sup>1</sup>, GAN Fu-xing<sup>1</sup>, ZHANG Xu-jian<sup>2</sup>,

(1.School of Resource & Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079; 2.Wuhan Boxin Painting Materials & Instruments Ltd. Wuhan 430070)

**Abstract :** In the cathode-electrophoretic painting processes, the zinc phosphate coatings are deposited on the alkaline area and become loose and rough, which result in the decrease of phosphate coating adhesion, corrosion protection, and alkaline resistance. A modified phosphating technique for cathode-electrophoretic painting was developed in this paper. The phosphate solution was perfect in reducing the sludge, improving corrosion protection and alkaline resistance. More even and finer grain structures, excellent corrosion resistance were obtained compared to the traditional phosphating technology.

**Key words:** electrophoretic painting; phosphate solution; alkali resistance; corrosion resistance

## 0 引 言

阴极电泳涂装过程中出现的阴极强碱性界面现象, 造成磷化膜部分溶解, 导致膜质疏松, 严重影响了阴极电泳涂层的附着力和耐蚀性, 缩短了涂装产品的使用寿命<sup>[1]</sup>; 电泳涂装过程中要保持适当的电流流动, 而磷化膜是一种半导体, 磷化膜过厚, 电泳时电阻增大, 电沉积效率下降, 不利于电泳效率的提高; 高档涂装产品的高抗腐蚀年限, 要求磷化膜具有优异的附着力和耐蚀性<sup>[2]</sup>。

为解决磷化膜与阴极电泳涂装的配套性问题, 国内外普遍的做法是采用低锌磷化技术, 并加入一定量的Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>等重金属离子, 使磷化膜结晶中含有 3 种或者更多种的重

金属阳离子, 形成混合结晶形态, 改变原来的晶间区, 完善磷化膜的特性。此方法可以提高磷化膜“P 比” (即Zn<sub>2</sub>Me(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>组分的含量, Me代表Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>等重金属离子), 增强磷化膜的耐碱性, 优化与阴极电泳涂装的配套性<sup>[3]</sup>。但是多元磷化液的成分配比复杂, 工艺参数的控制范围窄, 磷化完全稳定所需时间一般大于 8 min, 不适应自动化流水线涂装作业。经过试验, 研制出了一种锌镍锰三元磷化液, 优化并降低了磷化液中重金属阳离子的用量, 减少了添加剂的种类和使用量, 成膜时间缩短到了 2~3 min, 所得到的磷化膜完整均匀, 薄而致密; 耐蚀性、耐碱性强; 涂层的附着力好, 适用于阴极电泳涂装。

## 1 试 验

### 1.1 试验仪器

收稿日期: 2005-04-13; 修回日期: 2005-06-09

作者简介: 李保松 (1979-), 男 (汉), 河南郑州人, 博士研究生。

电热恒温水浴锅、光电分析天平、药物天平、pH计、扫描电镜、X射线衍射仪、恒电位仪。

## 1.2 磷化液的基础配方

参考国内外众多文献和专利,采用三水平多因素多指标( $L_{27}3^{13}$ )的正交优选试验,选择了一组磷化液的基础配方。配方组成如下(质量分数):

$Zn^{2+}$ : 0.05%~0.2%;  $PO_4^{3-}$ : 1.00%~2.5%;  $Ni^{2+}$ : 0.02%~0.2%;  $Mn^{2+}$ : 0.02%~0.2%;  $NO_3^-$ : 0.50%~2.5%;  $NO_2^-$ : 0.01%~0.1%;  $F^-$ : 0.01%~0.2%; 添加剂: 0.1%~0.8%; 余量为水。

将上述试剂按比例计算好含量,先将金属盐溶解与酸中并搅拌均匀,加入适当的水以稀释。溶解完全后依次加入各种助剂和添加剂,最后加入促进剂,边加边搅拌,直至完全溶解,放置24h熟化后备用。

## 1.3 磷化步骤

选用80mm×40mm×1.5mm的 $A_3(Q195)$ 冷轧钢板作为试验基材,考虑实际条件,将温度控制在38℃,磷化时间控制在3min以内。运用 $L_{27}3^{13}$ 正交表进行试验设计,先按正交表配制成浓缩液,使用时稀释至1000ml。将试验试片依次经过:脱脂→水洗→表调→磷化→水洗。采用胶体磷酸钛表调剂进行表调,磷化后进行编号,以进行下一步的检测。

## 1.4 磷化工艺参数的确定

游离酸度:以磷化膜的外观、膜厚、耐蚀性为评价指标来确定游离酸度。试验发现,当游离酸度低于0.5时,试片开始发黄,成膜不均匀;当游离酸度大于1.2时,开始有钝化或发彩现象。

总酸度:根据游离酸度、磷化液的稳定性和使用寿命来确定总酸度。试验发现当总酸度低于15时,磷化液寿命短,不稳定;当高于25时,磷化液的游离酸度会相应提高,工艺参数的调整变的困难。

促进剂:磷化时间的长短可以从磷化过程的 $\phi-t$ 曲线上得到反映。促进剂的用量以缩短磷化稳定时间和提高磷化膜的综合性能为评价指标。

## 1.5 磷化膜的质量评定

### 1.5.1 外观

外观按照GB/T6807-2001标准进行检测。

### 1.5.2 耐蚀性测试

按照GB/T6807-2001标准,将试片浸泡在3%的NaCl的溶液中,以0.5h为试验周期,到出现第一个锈点时为止,记下浸泡周期。

### 1.5.3 磷化膜的形貌测定

用扫描电镜观察比较磷化膜的晶型、晶貌。

### 1.5.4 磷化膜的耐碱性测定

25℃下,将磷化膜浸于pH值13的NaOH溶液8min。取出试片后用水洗净,干燥,准确的称取碱蚀前后磷化样板的质量,以碱蚀失重的质量进行耐碱性评定。以碱浸前后“P比”的变化,粒径变化作为耐碱性测定的辅助手段。

### 1.5.5 磷化膜的使用寿命

按照工艺条件进行连续磷化试验,达到一定的磷化面积后,对槽液的游离酸度,总酸度进行重测;并对槽液的沉渣量进行统计,结合磷化膜的外观对磷化液的使用寿命进行评定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷化液的组成与作用

在影响磷化的众多因素中,我们选择了8种影响因素,每个因素参考基础配方选取3个水平,按照 $L_{27}3^{13}$ 正交表进行无交互作用的正交试验,以外观、耐蚀性、耐碱性试验结果作为评价指标进行评价。正交试验设计见表1。

表1 正交试验表

Table1		orthogonal optimization test design		
编号	因素(g/L)	水平		
		1	2	3
A	$Zn^{2+}$	0.8	1.4	2.0
B	$Ni^{2+}$	0.4	0.8	1.2
C	$Mn^{2+}$	0.15	0.35	0.55
D	$PO_4^{3-}$	10	15	20
E	$NO_3^-$	5	14	23
F	$F^-$	0.3	0.8	1.5
G	添加剂	2	5	8
H	FA	0.70~0.85	0.85~0.95	0.95~1.05

按照正交表配制磷化液并进行磷化试验,通过分析数据可以得出以下结论。

### 2.1.1 成膜金属离子

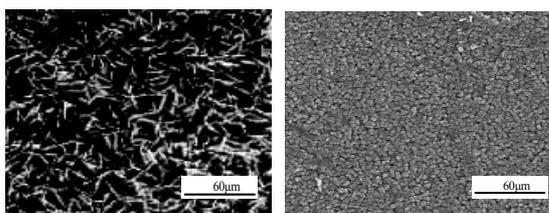
(1)  $Zn^{2+}$ 是磷化膜的主要成膜物质,对于阴极电

泳涂装应尽量提高磷化膜的“P比”，提高磷化膜的耐碱性。为此需采用低锌磷化技术，但是当锌含量过低时，磷化速度慢，磷化液的稳定性差，易出现成膜不完整的现象。经优选试验计算， $Zn^{2+}$ 浓度应控制在 0.05%~0.20%之间，最优化为 0.07%~0.18%之间<sup>[4]</sup>。

(2)  $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 具有降低磷化结晶尺寸的作用，可细化结晶，使晶膜规则致密。 $Mn^{2+}$ 可提高磷化膜的阴极极化电阻，提高膜层防护性。此外， $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 本身就具有氧化性，是腐蚀电位比铁更正的金属离子促进剂，并可直接参与成膜，提高P比，增强磷化膜的耐蚀性和耐碱性。优选试验的结果显示，当 $Ni^{2+}$ 含量在 0.04%~0.15%之间时，可以得到耐碱性良好的磷化膜。 $Mn^{2+}$ 含量优选在 0.02%~0.12%之间。另外， $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 应保持在一定的配比，比例的失调将会使磷化膜粗化，甚至起反作用。

2.1.2 磷化膜的表面形貌

研制的锌镍锰三元磷化液所形成的磷化膜结晶细小致密，呈谷粒状结晶，与传统的锌系磷化所成的树枝状结晶相比具有强的耐碱性和好的耐蚀性。如图 1 可知：普通锌系磷化膜结晶呈树枝分散状晶体，结晶粗大，空隙率高；而锌镍锰三元磷化膜呈颗粒状聚晶结构，膜层完整致密，结晶细小，排列紧密而均匀，孔隙率低。图 2 中为普通锌系磷化与改进的低锌三元磷化的  $\phi-t$  曲线，由图可知，改进的低锌三元化稳定时间短，成膜稳定。



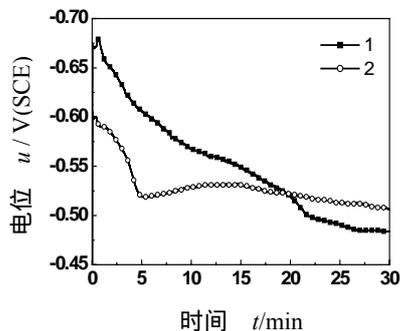
(a) 普锌系磷化膜 (b) 锌镍锰系磷化膜

图 1 磷化膜的 SEM 形貌 × 500

Fig.1 SEM photographs of the phosphate coatings

图 3 是研制的磷化膜扫描电镜，可以清楚地看到磷化膜晶体的形貌，由于配方中的锌镍锰含量的差异，磷化膜结晶的形状有一定的差异。研究表明，锌含量低，镍锰含量高的磷化液配方所形成的磷化膜更细小致密耐蚀性和耐碱性更强。图 4 为该磷化膜的 X 射线衍射图。对磷化膜的 X 射线衍射图的分析

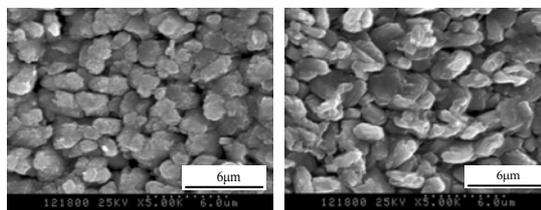
可知该磷化膜晶体结构完好，P 膜含量高。



1. 普锌磷化  $\phi-t$  曲线 2. 锌镍锰磷化  $\phi-t$  曲线

图 2 磷化过程的  $\phi-t$  曲线

Fig.2 The  $\phi-t$  curve in the phosphating process



(a) 锌镍锰磷化膜 A (b) 锌镍锰磷化膜 B

图 3 三元磷化膜的 SEM 形貌

Fig.3 SEM photographs of the phosphate coatings

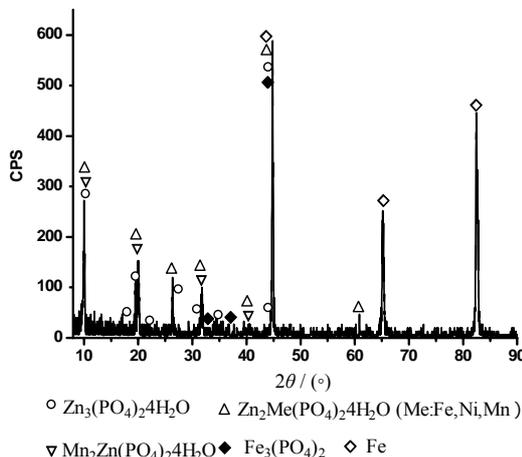


图 4 锌镍锰磷化膜的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the phosphate coatings

2.1.3 磷化添加剂

通过对氧化型、重金属型、还原型、有机含氮促进剂的研究，选择了使用量小，促进效果好，性能稳定的复合促进剂。复合促进剂在 38℃ 下经过多次试验，磷化电位在 5 min 左右即大致趋向稳定，

膜层完整致密, 耐蚀性好。值得注意的是促进剂的浓度不易太低, 否则磷化成膜时间延长, 在自动化涂装线磷化时间固定不便的情况下, 将会严重影响磷化质量; 另一方面, 促进剂用量不能过量, 否则磷化过程会伴随钝化现象同时发生, 试片会发彩, 有时根本镀不上膜。所以促进剂的用量要控制在合理的范围<sup>[5]</sup>。磷化液的促进剂的用量在 0.2~0.8 g/L。图 5 为使用不同量的氧化性促进剂磷化的时间电位曲线。可知, 研究所用的促进剂配方缩短了磷化成膜时间, 提高了阴极电泳涂装的自动化效率, 解决了磷化过程偏长的问题。另外, 通过减少引起磷化沉渣的氧化性促进剂的用量并采用一个基团含有多个羟基的络和添加剂大大减少了磷化沉渣的产生。

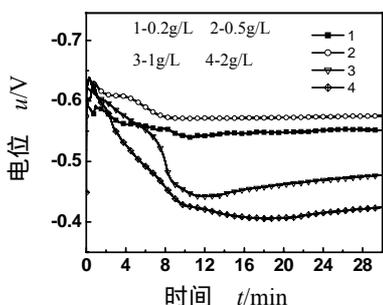


图 5 磷化过程的  $\phi-t$  曲线

Fig.5 The  $\phi-t$  curve in the phosphating process

## 2.2 磷化膜质量检测

### 2.2.1 磷化膜的耐蚀性

按照 GB/T6807-2001 标准对磷化膜进行 3% 的 NaCl 溶液浸泡试验, 结果见表 2。从表 2 可以看出, 三元磷化液的耐腐蚀试验 150 min, 远远超过

表 2 NaCl 浸泡耐蚀性试验

Table2 corrosion resistance of the phosphate coatings in NaCl

序号	改进配方 浸泡时间 t/min	磷化膜腐 蚀情况	基础配方 浸泡时间 t/min	磷化膜腐 蚀情况
1	30	无	30	无
2	60	无	60	无
3	90	无	90	无
4	120	无	120	轻微腐蚀
5	150	轻微腐蚀	150	腐蚀严重

GB/T6807-2001 规定的 60 min 的标准, 比基础配方

的耐腐蚀时间提高了 30 min。

### 2.2.2 磷化液的稳定性和沉渣量

由于采用了具有强络合作用的有机添加剂, 该添加剂含有多羟基基团, 大大降低了磷化沉渣的产生, 提高了槽液的稳定性, 缓解了涂装作业过程中磷化沉渣的难题, 部分地解决了磷化沉渣混入磷化膜中造成磷化膜质底疏松, 影响附着力和耐蚀性的现象。测试结果见表 3。

表 3 磷化液的稳定性与沉渣量

Table3 The stability of phosphate solution and quantity of sludge

序号	研制磷化配方		基础磷化配方	
	酸度	成膜情况	酸度	成膜情况
1	FA=1.2 TA=19	完整致密	FA=1.2 TA=19	完整致密
2	FA=1.1 TA=19	完整致密	FA=0.95 TA=19	完整致密
3	FA=0.95 TA=18.8	完整致密	FA=0.79 TA=18.5	完整致密
4	FA=0.80 TA=18.2	完整致密	FA=0.61 TA=17.3	发黄、膜不均匀
5	FA=0.65 TA=17.4	微发黄	FA=0.50 TA=16	膜不完整, 发黄重
沉渣	1.1g		1.8g	

### 2.2.3 磷化膜的耐碱性

磷化膜的耐碱性检测结果见表 4, 很明显, 三元磷化膜的溶解量小, 膜的抗碱性强, 适合阴极电泳涂装耐碱性的要求。

表 4 磷化膜的耐碱性

Table 4 Alkaline resistance of the phosphate coatings

磷化膜 序号	浸前的磷化膜		浸后的磷化膜	
	膜重/ g/m <sup>2</sup>	粒径/ μm	膜重/ g/m <sup>2</sup>	粒径/ μm
三元系 1	2.49	2~3	2.47	2~3
三元系 2	2.24	3~4	2.21	3~4
锌锰系	3.32	5~6	2.35	8~9
传统普锌	3.05	6~8	2.04	10~12

## 3 结论

(1) 通过对锌镍锰三元磷化液的研究, 优化得到了最佳的配方: Zn<sup>2+</sup>: 0.07%~0.18%、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>: 1.3%~2.2%、Ni<sup>2+</sup>: 0.04%~0.15%、Mn<sup>2+</sup>: 0.02%~0.12%、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 0.8%~1.5%、F<sup>-</sup>: 0.025%~0.15%

以及适量的复合添加剂。

(2) 采用低锌聚晶磷化, 用扫描电镜的对磷化膜进行形貌分析, 磷化膜为颗粒状聚晶体结构, 膜层均匀致密。用 X 射线衍射法分析磷化膜, 结果表明[P]膜含量高, 磷化膜耐碱性、耐蚀性好。

(3) 对磷化过程的开路腐蚀电位进行测定, 通过磷化过程的  $\phi - t$  曲线研究, 缩短了磷化膜稳定的时间, 提高了成膜的稳定性, 适应了大批量自动化涂装生产作业的要求, 提高了涂装效率。

参考文献:

[1] Freeman D B. Phosphating and metal pre-treatment: a guide to modern processes and practice [M]. New York: NY: Industrial Press. 1986.

[2] 周谟银, 方肖露. 金属磷化技术 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1997.

[3] 雷作针, 胡梦珍. 金属的磷化处理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1992.

[4] 王锡春, 高宏伟. 磷化膜与阴极电泳涂膜的配套性研究 [J]. 材料保护, 1994.12: 8-10.

[5] 暨调和, 黄季煌. 常 (低温) 加速磷化过程的  $\phi - t$  曲线的研究 [J]. 电镀与环保, 1994.7: 11-14.

[3] 骆心怡, 何建平, 朱正吼, 等. 纳米氧化铈颗粒对电沉积锌层耐蚀性的影响 [J]. 材料保护, 2003, 1: 1-4.

[4] 陈卫祥, 甘海洋, 涂江平, 等. Ni-P-纳米碳管化学复合镀层的摩擦磨损特性 [J]. 摩擦学学报, 2002, (4): 241-244.

[5] 徐滨士, 董世运, 马世宁, 等. n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 复合镀层的组织和摩擦磨损特性 [J]. 材料保护, 2002(6): 13-15.

[6] 王宏智, 姚素薇, 张卫国. Ni-W 纳米结构梯度镀层耐热及高温氧化性能 [J]. 化工学报, 2003(2): 237-241.

[7] 郭全明. 摩擦电喷镀典型镀层工艺优化及机理研究 [D]. 北京: 装甲兵工程学院, 1991.

[8] 郭全明. 摩擦电喷镀中摩擦作用机理初探 [J]. 电刷镀技术, 1994(3): 1-5.

[9] 向国朴. 脉冲电镀理论与应用 [M]. 天津科学技术出版社, 1989: 133.

[10] 李爱昌, 姚素薇, 郭鹤桐. (Ni-W)-SiC 复合镀层的研制 [J]. 功能材料, 1995, 26 (3): 275

[11] 徐龙堂. 电刷镀 Ni 基含纳米粉复合镀层性能、结构和共沉积机理 [D]. 北京: 北京工业大学, 2000.

[12] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1991.

作者地址: 湖北省武汉市 武汉大学 430079  
 资源与环境学院 04 级博士  
 Tel: (027)68775799、13517298569  
 E-mail: libasong@shou.com

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072  
 Tel: (010)66719218  
 E-mail: RongCSX@163.com (曹勇)



· 学术动态 ·

2005 年中国机械工程学会年会 11 月在重庆举行

中国机械工程学会 2005 年年会选择在重庆举行, 彰显了学会面向国家战略需求, 面向世界科学前沿, 集中全学会的学术与技术资源支持西部大开发, 配合当地政府、企业、科技组织和广大科技人员, 探索振兴制造业大计的坚定决心。

大会主题: 新型工业化道路与西部制造业

会议内容:

一、主题报告会: 报告会围绕大会主题, 邀请两院院士、知名学者、当地政府官员做关于发展循环经济、建设节约型社会、制造业自主创新、制造业全球化以及区域经济发展等方面的学术报告。

二、专题会议: 学术交流: 第 4 届全国生物制造工程学术会议; 齿轮传动技术与齿轮制造技术研讨会; 集成、高效、精密、绿色的生产工程—生产工程科技交流论坛; 第 9 届工业工程学术年会; 第 11 届全国特种加工学术会议。

专题研讨: 液压气动控制技术创新和企业发展研讨会; 汽车制造工程学术研讨会。 节能、环保、高效新技术、构建可持续发展新未来—先进技术应用研讨会: 时效技术在机械制造业的应用研讨会; 变频技术及其在制造领域的应用研讨会; 高温空气燃烧技术应用研讨会。 特设专题: 中欧工程教育研讨会。

会议还将 向社会发布我国机械工业科学技术的重大进展; 隆重表彰在机械工业科技工作中做出突出贡献的个人和单位; 参考察重庆市著名企业, 实地感受先进企业在改革中的变化, 学习他们的经验。 召开中国机械工程学会第八届理事会第五次会议, 研究决定学会工作重大事项和年度重点活动安排。 (学会工作总部)

(上接第 21 页)