

无磷表面处理剂在不同车身钢板上的运用研究

李秀云 (南京科润新材料技术有限公司, 江苏 南京 210000)

摘要: 本课题选用业内最新设计研发得到的硅烷—锆盐复合表面处理剂, 选出了 DC04、DC05 和 DC06 这三种汽车生产制造阶段的常用钢材, 规划并应用了差异性工艺执行流程开展了涂装前处理试验活动。通过比较部分元素含量、检测膜层电阻值、监测具体成膜过程等, 较全面的阐述不同钢板对处理剂的膜层属性及后道漆膜性能形成的具体应用。比较后认为, 基于 DC06 形成的转化膜在致密性、耐盐雾性方面更占据优势, 且碳含量较高时会对以上性能指标产生较大的不良影响。

关键词: 汽车钢材; 无磷表面处理剂; 涂装工艺; 前处理; 致密度; 耐盐雾性

近些年中, 我国汽车行业蓬勃发展, 很多零部件制造阶段均需要进行电泳处理, 借此方式使零部件表面获得保护层。“前处理”是电泳的重要工序之一, 通过执行以上过程能改善零部件表面的清洁度, 并形成更强大的涂装附着力与耐腐蚀性。磷化成膜技术有吸附性高、和材料黏附稳固、制造成本低等优势, 故而其应用范畴有不断拓展趋势。但磷化膜技术内磷与重金属含量较高, 对周边生态环境会形成较大影响^[1]。故而实践中我们改用无磷表面处理工艺技术, 进而更好的贯彻落实绿色、环保理念及真正承担其企业社会职责。

硅烷转化膜最为世界领域中最有发展潜力的前处理技术, 和单一转化膜相比较, 其持有更强大的附着力及耐蚀性能, 很多知名公司陆续设计研发出复合转化膜产品, 并陆续被用于整车行业发展中。纵观我国整车行业发展现状, 不难发现很少有人对差异化车身板材对表面处理剂效力形成的影响展开专项研究分析, 以致生产实践中很难确保板材的高选择性及涂装质量提升更高层次^[2]。鉴于以上情况, 本课题通过试验研究探究同板材与漆膜间附着力与耐盐雾性能之间的关系, 探析车身板材对硅烷转化膜形成的具体影响。

1 试验过程

1.1 试验用料

①试剂: 选用 DC04, DC05 和 DC06 这三种车身冷轧板进行测试分析, 剪裁电化学、其他测试试片的规格依次是 75mm × 70mm × 0.75mm、150mm × 70mm × 0.75mm; 选用无磷水基脱脂剂 (KR-SC620&KR-SC64L); 硅烷表面处理剂 (KR-S211&KR-S210) 去涂刷、覆盖转化膜;

②设备: 光谱仪、水浴锅、冲击器、厚度检测仪、盐雾腐蚀用测试箱、pH 计及电泳装备。

1.2 工艺执行步骤

步骤 I: 脱脂处理、自来水反复冲洗操作、纯净水清洗、表层处置、水洗、冷风吹干、检测 XRF 膜重量。

步骤 II: 脱脂、水洗、表层处置要点同上。电泳、固化处理、检测中性盐雾性能指标。

步骤 III: 和步骤 II 相比, 省去了表层处置及紧随其后的水洗操作。

步骤 IV ~ V: 操作内容、技术方法等同步步骤 III,

步骤 VI: 脱脂、水洗、表层处置、冷风去湿、检测电化学线性极化电阻值。

步骤 VII: 脱脂处理, 两次水洗、转化膜成型过程进行

电化学检测。

脱脂阶段要求工作人员使用自来水制得含 KR-SC620、KR-SC64L 的双组分脱脂剂工作液, 以上两种物质的浓度分别是 30g/L、10g/L, 将其加热至 50℃。把前期准备好的冷轧板安放到脱脂剂内持续浸泡 3min, 利用脱脂剂除去冷轧板表层吸附的油脂, 配合使用自来水、去离子水整体漂洗、清洁。若能检测到漂洗水 pH < 8、板材表层水膜连贯性较好时, 则可以断定脱脂洁净。

在恒温条件下, 利用表面处理剂工作液处置钢板表层, 添加适量 pH 调整剂把 pH 调整至 4.5。漂洗处理后的冷轧板置于表面处理剂内 3min, 而后提取出来, 利用冷风去湿后, 便能检测到无磷转化膜性能。

1.3 检测性能

采用 XRF 分析冷轧板表层元素含量情况, 测量转化膜裸膜自体重, 漆膜度测试仪测得漆膜的实际厚度; 参照国家现行标准依次检测出漆膜的耐冲击性与划格性; 依照规程对钢板进行划叉操作后, 而后检测持续 1000h 中性盐雾处理所得的单侧边扩蚀宽度值。

利用电化学工作站完成电化学性能的检测工作, 应用到三电极体系: 选用试样作为工作电极, 裸露面积 100cm²; 石墨电极作为辅助电极, 对应的面积大概为 100cm²; Ag/AgCl 作为参比电极。

利用开路电位去监测转化膜成型过程, 进而拓展对表处理工作液研究的深度性, 在 25 ± 2℃ 条件下把脱脂、水洗处置后的型号不同的钢材持续浸泡 35min, 监测成膜阶段开路电位的改变情况。通过执行以上过程去解读表面处理工作液内不同类型钢材的成膜过程。

检测线性极化电阻: 选择 3.5% NaCl 溶液作为检测溶液介质; 针对前期已形成无磷转化膜的试板, 在开路电位条件下, 将 ± 10mV 极化电位施加到工作电极上并进行扫查, 扫查速率是 0.167mV/S, 获得单条电位 / 电流的相似线性曲线, 曲线斜率就是线性极化电阻的阻值。以上方法可用来借此型号有差异的钢板表层所形成前处理膜的耐腐蚀性。

2 统计和分析结果

2.1 分析钢材元素

基于 XRF 分析过程本文选用三种主流钢板的表面元素含量。DC04 的碳含量为 0.074, 明显高于 DC05 (0.007) 和 DC06 (0.004); 相比之下, DC06 钢材内锰元素的含量相对较高, 达到了 0.153, 而 DC05 板材内硅元素的含量较多 (0.275); DC04, DC05 和 DC06 三种板材内的硫元素

含量不相上下,依次是 0.036、0.031、0.041。站在力学性能的角度分析,DC04 发展至 DC06,钢材的耐冲压性能有逐步提升趋势。

2.2 解析无磷转化膜膜层的性能

2.2.1 裸膜外观

参照上文阐述的工艺,按照一定次序对 DC04、DC05、DC06 三种钢材进行无磷前处理,各型号钢板平行制造出 5 片,同时分析处理以后的硅烷膜外部状态及膜体自重。拍摄各类型板材表层处理后的裸膜外观,不难发现以上三种主流板材表层均呈现出分布匀称的金黄色,未形成显著差异。

2.2.2 裸膜膜重

统计三种板材表层处理后的裸膜膜重相关数据信息,配合使用 XRF 去检测硅烷膜内层的含量。观察膜重数据分布直方图,不难发现在标准化的处理时间中(3min),在三种类型的板材上,硅烷工作液形成的转化膜膜重没有形成显著差异,都基本维持在 40 mg/m^2 上下。

2.2.3 比较前处理前后冷轧板的极化电阻

采用电化学法检测以上三种主流冷轧板无磷处理前后的电阻值,结果结果见表 1。

表 1 硅烷处理前后的各型号冷轧板的极化电阻检测情况

板材	空白板电阻 (Ω/m^2)	膜层电阻 (Ω/m^2)
DC04	762	1827
DC05	759	2305
DC06	781	2677

通过分析表 1 内的数据,不难发现三种类型的冷轧板空白板自身的电阻值差异之间没有形成较大差异,都处于 $750\sim 800 \Omega/\text{m}^2$ 范围中,均处于冷轧板材的正常区间内。历经前处理成膜以后,板材电阻阻滞出现了较大的波动。

①以上三型号板材电阻阻值均显著提高,提示所采用的表面处理剂在以上三类板材表层均形成了完善的前处理膜,和裸板电阻相比较,前处理膜电阻阻值明显增加;②比较以上三型号钢板统计到的电阻数据,不难发现其尽管隶属于冷轧板材料范畴,但不同板材型号对最后电阻阻值大小会形成显著影响;③由 DC04 至 DC06,形成的转化膜膜层电阻阻值有不断上升趋势,参照膜体自重的检测值,可以作出“三型号板材膜重相当”的结论,对电阻阻值改变的成因进行分析,主要是优于转化膜膜层致密程度存在差异,相比之下 DC06 板材表层上形成了更加致密的转化膜。

2.3 转化膜成形过程对应的开路电位曲线

勾画出本文所谈及的三种型号板材的成膜过程对应的开路电位曲线图。读图后不难发现,从宏观上可以将曲线细化为三个阶段,分别是:

①曲线快速下滑:此时板材表面酸刻蚀被激活,这是钢材表层铬系转化膜产出的基础条件(图 1);②提升过程:提示着步入至成膜主导阶段,电位提升幅度越大,提示生成的转化膜致密性越高,对应的膜层耐蚀性能越优良;③均衡状态:预示着转化膜的形成和溶解过程实现了动态均衡。

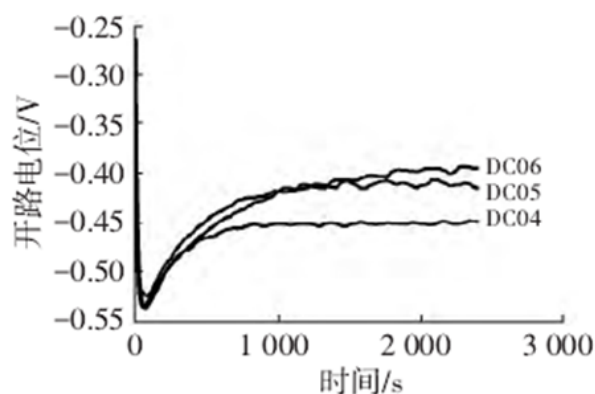


图 1 成膜过程开路电位曲线

相比之下,DC04 曲线最先抵达达到平衡阶段,并且提升幅度相对较平缓,表明该种板材上形成的转化膜膜层比较疏松;DC05、DC06 板材成膜阶段形成的电位曲线有较高的相似度,抵达平衡状态时 DC06 下的平衡电位值更低,这预示着其上形成了致密程度更高的转化膜。和板材表层元素含量分布情况进行比较分析,能够发展在以上过程中碳元素含量起到了主导性作用,故而,在现实生产阶段,钢板内碳含量较高时,需要选用更良好的表面处理剂及工艺方法等,这样方能是其耐腐蚀性得到更大保障。

2.4 分析油漆性质

2.4.1 附着力

应用上文所述的工艺步骤 IV、V 依次对硅烷处理前后的三种型号冷轧板附着力性能进行检测。发现经处理后的三种板材附着力优良,划格及冲击法检测后未见脱落及裂痕;但是没有经硅烷处理处理的板材均出现不同程度的裂痕。综合分析后,认定无磷前处理有益于增强冷轧板和电泳漆两者的附着力。

2.4.2 中性盐雾

没有被硅烷处理的三种板材在中性盐雾内持续 128h 后已经抵达单边扩蚀 $> 2.5 \text{ mm}$,没有形成显著差异,对经处理后的三种冷轧板于 1000h 中性盐雾检测结果进行分析,发现 DC04、DC05、DC06 的单边最大腐蚀宽度值依次是 1.93mm、1.75mm、1.66mm,均符合单边腐蚀宽 $\leq 2.5 \text{ mm}$ 的要求。按照大小对腐蚀宽度进行排序,有 $\text{DC04} > \text{DC05} > \text{DC06}$ 。

3 结束语

针对车身不同型号的钢板无磷转化膜成膜过程可以作出如下表述:表层腐蚀,引起局部 pH 值快速上升→形成氧化物颗粒,并且其会聚积在金属表层→形成有机三维结构并实施封孔填补处理→颗粒数目增多,诱导硅烷缩聚加速→碳颗粒体积扩增,强化硅烷膜和板材之间的粘合力。

回顾本次的试验研究过程,不难发现,硅烷表面处理剂有助于强化钢板和漆膜之间的附着力;相比之下,DC06 的烟雾性能最强,不同型号的板材转化膜成膜过程存在较显著差异,经比较认定 DC06 生成的转化膜更为致密,这可能和碳元素的含量存在一定相关性。

参考文献:

- [1] 刘万青,何园.一种无磷无铬无氮的铝合金除油酸洗除灰技术研究[J].材料保护,2020,53(S1):26-29.
- [2] 孙钺.中高压锅炉无磷水处理技术的应用[J].山东化工,2020,49(19):242-245+248.