

第十章 漆前表面处理

 漆前处理的作用和方法

 除油

 磷化处理

各类材料或制品，在涂漆以前对其清除各类污物、整平及覆盖某类化学转化膜的任何准备工作，统称漆前表面处理。漆前表面处理技术是涂装技术的一重要部分，在整个工艺过程中，需要选用清洗剂、表面调整剂、磷化剂、钝化剂、氧化剂等多种精细化工产品，这些化工产品组成复杂、性能差异大，如果选用不当或在使用中各槽液得不到很好的控制和管理，反而对涂层质量产生不利影响。

第一节 漆前处理的作用和方法

EFFECTS AND METHODS OF PREPARING SURFACES

一、漆前表面处理的作用

漆前表面处理主要赋予涂层三大方面的作用。

(1) 提高涂层对材料表面的附着力

材料表面有油脂、污垢、锈蚀产物、氧化皮及旧漆膜时，直接涂漆会造成漆膜对基材的附着力很弱，漆膜易整片剥落或产生各种外观缺陷。有时将各类污垢和锈蚀产物清理干净以后，漆膜附着力仍不理想。要想进一步提高涂膜附着力，则可采取：①打磨粗化；②化学覆膜(化学转化膜)；③涂特种防锈涂料(磷化底漆、锌黄底漆、自泳涂料)；④偶联剂处理；⑤施以硬质薄膜化涂层等，而前二种就是一般意义上的漆前表面处理方法。

(2) 提高涂层对金属基体的防腐蚀保护能力

- 钢铁生锈以后，锈蚀产物中含有很不稳定的铁酸($\alpha\text{-FeOOH}$)，它在涂层下仍会锈蚀扩展和蔓延，使涂层迅速破坏而丧失保护功能。虽然可施以带锈涂料，但其可靠性还是存在问题。如果将其除锈处理，把铁锈除尽以后再涂漆，则涂层的防护性就大大提高(见表)。经喷砂彻底除锈以后，涂层的防护性可满足车辆使用8~10年的要求。
- 如果在洁净的钢铁表面，再经磷化处理，形成磷酸锌盐化学转化膜，则涂层的防护性能大幅度提高(见表)。

各除锈方法对涂层防护性的影响

除锈方法	样板锈蚀情况/ (%)
未除锈	60
手工除锈	20
酸洗除锈	15
喷砂除锈	个别锈点

磷化处理对电泳漆膜耐盐雾性影响

磷化膜	阳极电泳漆膜 (20 μ m)	阴极电泳漆膜 (20 μ m)
无 $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	~96小时 300~400小时	240~400小时 600~800小时

(3) 提高基体表面平整度

- 铸件表面的型砂、焊渣及铁锈严重影响涂层的外观，必须喷砂、打磨除去。对于粗糙表面，涂漆后涂层暗淡无光，一般要求材料表面光洁度达到4~6级。但大于6级，表面过份光滑，对附着力不利，反而又需打磨粗化。对于塑件表面，需要靠砂纸打磨来提高附着力，但塑料硬度低、不耐磨，若用400#以下水砂纸打磨，涂膜缺陷(道痕)就很严重。
- 对于轿车来说，与材料平整度相关的一项涂层重要性能指标是鲜映性(即涂膜成像清晰度)。高级轿车应达到1.0DOI以上，一般轿车要达到0.8DOI。要达到如此之高的鲜映性，可采用高达80%以上展平率的阴极电泳漆和优良的施工工艺管理，但对于高级轿车，显然还要考虑钢板表面粗糙度，国外要求材料表面粗糙度 $Ra0.6\sim 1.0\mu m$ ，并且在冲压加工以前进行清洗，以防铁屑在冲压加工时，将表面压出许多小凹坑，影响表面平整度。对于高档产品，材料表面平整度的控制是很严格的。

材质、处理剂和处理方法的配套性

材质	喷砂抛丸	酸洗除锈	水基清洗剂(喷/浸)	表面调整(喷/浸)	磷化	封闭与氧化	其它
铸件	√	浸	√	Ni盐	锰盐、锌盐、铁盐, 浸		
钢铁		浸	弱碱/中碱	钛胶	各类磷化剂①, 喷/浸	Cr ^(III) -PO ₄ 系, 浸	
铝合金			弱碱/中碱 偏硅酸钠	碱活化	含HF、H ₂ CrO ₄ 磷化剂②, 浸	铬酸钝化, 浸	
镀锌板			弱碱	钛胶	含F ⁻ 锌盐磷化剂, 喷/喷-浸	Cr ^(VI) -Cr ^(III) -PO ₄	
塑料			中性/弱碱 中温	专用表面活性剂液		铬酸氧化, 浸	除脱模剂③

第三节 除油 DE-GREASING / CLEANING

- 金属材料经库存防锈和各种加工过程，表面会粘附防锈油(脂)、润滑油(脂)、拉延油、切屑油、抛光膏等油污，金属屑、磨粒和灰尘等固体污垢及汗液和水溶性电解质。在涂漆之前，必须将其彻底除去，保证涂层有良好的附着力和防护性能。
- 金属表面的污垢，通常采用溶剂清洗、乳液清洗及水基清洗剂清洗。前两者主要用于重油污表面的清洗，而作为金属表面处理的连续化生产工艺，主要是采用水基脱脂剂来除油。这类清洗剂以表面活性剂为基础，辅助以碱性物质和其它助剂配制而成。由于表面活性剂在清洗过程中起主导作用，必须对它的有关特性和作用有所了解。

清洗剂的除油机理

1. 污垢种类及其吸附性

污垢根据它在水中溶解性和吸附性可分成四种。

- (1) **水溶性**的无机物或有机物，像无机盐、汗液等。
- (2) **水不溶性无机物**，像灰尘、氧化物、氧化铝、二硫化钼和石墨等固体润滑或磨光添加剂、磨粒及碳质吸附物，一般称之 **固体污垢**。
- (3) **水不溶的非极性有机物**，像润滑油、凡士林、轻防锈油、蜡等。
(液态和固态)
- (4) **水不溶的极性有机物**，像动植物油脂、脂肪酸皂、重防锈油等。
(化学吸附)

按污垢形态分：有**固态污垢**和**液态污垢**二类。蜡和脂类固体或半固态污垢，需要**高温熔化**才能除掉；**碳质等微细颗粒聚集体**的固体污垢，需要借助喷洗时的喷射作用力和添加专用助洗剂来清洗。液体污垢随着粘度升高，油污的流动性变弱，清洗也变得更困难，在除油前用热水预喷洗一下，有利于油污的洗净。

污垢在金属表面的吸附，主要由化学吸附和物理吸附所致。

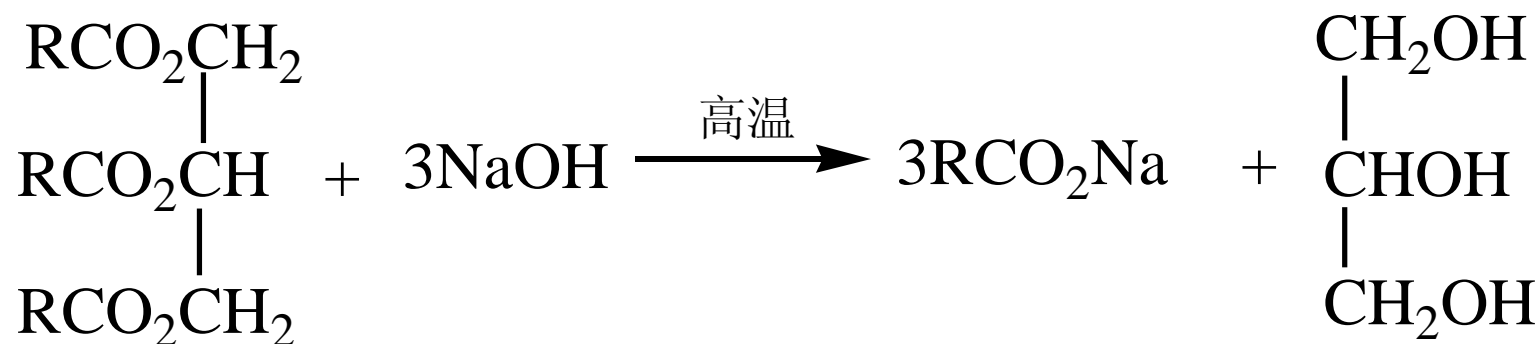
具有反应性基团的极性污垢，在金属表面产生**化学吸附**。这种粘附作用很强，污垢难除去。例如，金属涂防锈油并长期存放时，受光、热等环境因素影响，油品氧化在金属表面形成树脂状化学吸附膜，必须靠强碱的皂化作用并辅助强的机械作用力才能洗净。

非极性的液态污垢，一般产生弱的物理附着，较容易除去。极性液态污垢由于偶极作用力产生较强的物理附着，单靠清洗剂也难除去，需借助机械喷射力来清洗。

2. 除油机理

对于油脂类极性污垢，利用强碱在高温中皂化水解来清洗。

Alkaline Cleaning:



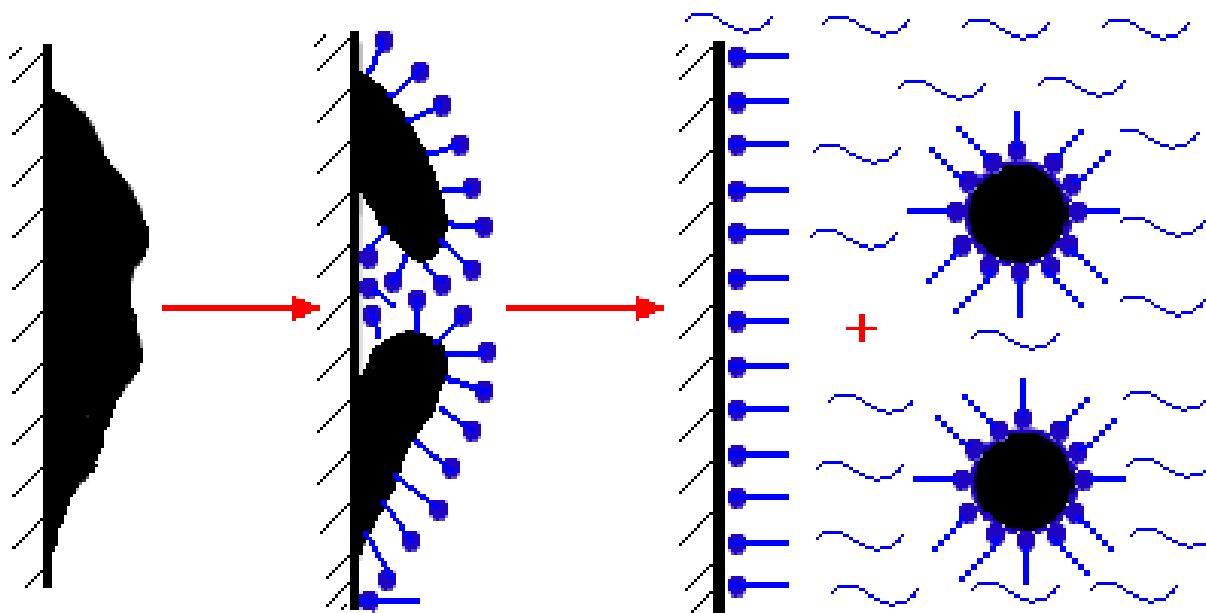
生成的脂肪酸钠皂可溶于水，并且有表面活性剂的乳化、分散作用。如果在强碱中添加胶体性质的硅酸盐、三聚磷酸钠，可增强该清洗剂对油污乳化分散稳定性，增强除油能力。

金属表面污垢极大部分是非极性的液态轻污垢。这类污垢一般采用中性或弱碱性的清洗剂除油。这类清洗剂的主要物质是表面活性剂。它的清洗过程是以表面活性剂的表面活性为主导作用，是表面活性剂的润湿与渗透作用、乳化作用、分散作用和增溶作用的综合体现。它的这种去污过程分为二个阶段。

首先，清洗液借助表面活性剂对金属的润湿、渗透作用，穿过油污层到达金属表面，在那儿作定向吸附，并向油污金属界面不断渗入，使油污被从金属表面剥离。这一过程称之为**卷离**。如果把均匀涂布油膜的金属浸入清洗剂中，首先我们可以看到油膜呈网状撕裂，进而分裂成细小碎片而脱离金属表面。

在卷离以后，被分裂的细小油污，被**胶束增溶、乳化及分散**进入溶液中。

清洗过程示意



如果表面活性剂的润湿作用差，金属表面油污的分离就不完全；如果它的乳化、分散作用弱，则污垢将再沉积于金属表面。这样的清洗剂清洗能力就差。

另外，乳化能力很强，乳化状态就很稳定，油污使表面活性剂很快被耗尽，清洗剂使用期短；若乳化作用适中，经一定时间乳化油污**破乳后，油污浮于表面，经溢流、过滤将浮油除去**，这时表面活性剂消耗少，清洗剂使用期长。

因此，作为优良的清洗剂，清洗能力只是一个主要方面，但为了实用，清洗剂的使用寿命也必须给予考虑。

另外，对于固体污垢，由于固态粒子不具备液体污垢的流动性，清洗剂向金属表面的渗透困难，因而较难清洗。通常需借助于机械作用力使之渗透，加速卷离。

三、水基清洗剂组成和应用

1. 表面活性剂

- 表面活性剂是清洗剂的基本成份。它的品种很多，通常分为阴离子型、阳离子型、两性表面活性剂及非离子表面活性剂四大类。作为水基清洗剂，主要采用阴离子型和非离子型两类。
- 阴离子表面活性剂 主要有羧酸盐、硫酸酯盐、磺酸盐、及磷酸酯盐。
- 羧酸盐，像油酸三乙醇胺，是清洗剂的常用成份，亦常用作乳化剂。
- 硫酸酯盐，像十二烷基硫酸钠，它们的抗硬水性、润湿性优于羧酸盐。
- 磺酸盐，是最重要的一类阴离子表面活性剂，像十二烷基苯磺酸盐、琥珀酸酯磺酸钠(渗透剂T)，它们的渗透、润湿性很好，去污能力强。
- 磷酸酯盐，去污能力差，在清洗剂中不采用，但它具有一定防锈性。

非离子表面活性剂:很多都具有润湿、渗透、乳化、分散作用,有些还具有低泡和消泡性能,它们的抗硬水性好、临界胶束浓度低,使用浓度低,是清洗剂最基本成份。

它们主要是聚氧乙烯缩合物。例如,聚氧乙烯脂肪醇醚(平平加-7、平平加-9、平平加O-20、平平加QS-15、润湿剂JFC等)、烷基酚聚氧乙烯醚(OP-4、OP-10等)、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚醚等。这些表面活性剂随着环氧乙烷加合数增加,亲水性增加。例如,OP-4是亲油性的,不溶于水;OP-10易溶于水、有较强的去污能力。

聚醚主要用于低泡清洗剂中。与聚醚相反,月桂酸二乙醇酰胺(6501)是优良的稳泡剂,它能增加润湿、乳化及去污能力。另外,聚氧乙烯脂肪醇醚的磺酸盐(AES),也具有良好的去污能力,并且没有非离子型的“浊点”现象。

- (1) 疏水基和油污分子结构相似，有利于增溶、乳化；
- (2) 带支链的疏水基能有效降低界面张力，是好的润湿剂。但支链不利于胶束形成，界面膜强度差、增溶、乳化效果差，因此单独作清洗剂效果差；
- (3) 较长直链的疏水基有利于胶束形成，界面膜强，增溶、乳化性好；
- (4) 分子小的表面活性剂，渗透力强，适宜作润湿剂。

常用表面活性剂的去污力①

表面活性剂	清洗能力/ (%)	HLB
OP-10	87.1	14.5
OP-7	84.4	5
平平加-9	91.0	14.5
润湿剂JFC	68.2	12
6501	54.0	14.5
AES	9.6	>15
油酸三乙醇胺	2.5	12
聚醚2010	/	3

0.25%浓度，65℃摆洗32号机械油

2. 表面活性剂的复配

由于作为清洗剂的表面活性剂的HLB值必须在13~15之间；另外，从去污机理看，作为良好的清洗剂，它必须同时具有润湿渗透、增溶和乳化分散的能力。

例如，

0.25%的润湿剂JFC和0.25%的AES复配，它们对机油的清洗能力分别是68.2%和9.6%，清洗能力的总和是77.8%。

但复配以后，清洗能力达99.9%，大大超出其清洗能力的代数和，显示出较强的协同效应。

因此，良好的润湿剂和适宜的乳化剂复配，一方面使油膜完全卷离；另一方面能被适当地乳化分散。但乳化作用不是很强，油污将浮于液面，赋予清洗剂最佳性能。

表面活性剂复配的协同效应，还在于扩大应用范围，可以清除**多种类型**的污垢。单一表面活性剂往往达不到这种目的。

复配也为了使清洗剂具有其它工艺性能，像低泡性、稳定性、防锈性等等。

3, 助洗剂与表面活性剂的复配

助洗剂的作用主要表现在以下几个方面：

- (1) 络合剂软化水质的作用；
- (2) 碱性物质起调节pH作用，使油脂皂化而容易除去；
- (3) 提高表面活性剂的渗透，增溶作用，增强洗净性；促进胶束形成，降低临界胶束浓度，延长使用寿命；
- (4) 缓蚀剂起防锈作用。

助洗剂主要有以下几种：

- (1) 三聚磷酸钠 三聚磷酸钠对钙离子有络合作用，软化水质，提高清洗剂在硬水中的去污能力。三聚磷酸钠在水中为带电荷胶团结构，能够吸附于污垢微粒上，具有乳化、分散作用，有明显的助洗能力。
- (2) 硅酸钠 主要是正硅酸钠、偏硅酸钠及模数2.5~3的水玻璃。硅酸钠溶液呈胶体性质，胶团带负电荷，它吸附于污垢微粒而使它带电荷，受同性排斥作用，具有乳化、分散作用。另外，它具有较强碱性，对pH有缓冲作用；对铝有较强缓蚀性。
- (3) 碳酸钠 它为碱性物质，给于清洗剂一定碱度，保证 $\text{pH} > 10$ ，使之对油脂起皂化作用。氢氧化钠由于碱性太强，使金属表面腐蚀，对后面磷化处理产生不良影响，一般不用。
- (4) EDTA EDTA为络合剂，可软化水质，亦有一定的助洗能力。

助洗剂与表面污性剂的复配作用

去污力 / 活性剂		烷基苯磺酸钠	烷基酚聚氧乙烯醚
助洗剂	/		
/	/	29.3	55.8
碳酸钠	37.7	56.2	99.0
偏硅酸钠	11.5	35.0	99.6

注：助剂3%，表面活性剂1%；油污为润滑油；40℃、漂洗10min

5. 清洗工艺

(1) **清洗剂的选择** 由于清洗剂的品种众多，各清洗剂的特性也大不一样，对不同污垢、不同材质和特定的工艺要求(例如能耗、环保、生产率、工艺操作性等)，就应选择与其相适应的清洗剂。

对于铝合金和锌合金材质，在碱性介质中产生严重腐蚀。例如，铝在pH9以上，锌在pH10以上都会腐蚀。对于有色金属宜选用由弱碱碳酸钠、磷酸钠和偏硅酸钠等配成的弱碱清洗剂，洗涤剂的pH在10以下，否则应加缓蚀剂并控制碱度。

(2) **工艺方式选择** 除油工艺方式有浸渍、喷射、电解和超声波等，流水线作业主要采用前两种方法。

浸渍法对复杂形状工件也适用，设备构造简单，槽液允许有稍多泡沫，但清洗效果较差，需要较高浓度的清洗剂和处理温度。

喷射法由于有强的喷射作用力(一般在0.1~0.2MPa), 除油效果较好, 处理时间也短。但不适合复杂形状工件的除油, 不允许有很多泡沫。因此, 清洗剂中表面活性剂浓度较低, 这样槽液的功能马上会下降, 维护工作量就大。

为了降低泡沫, 必须选用不含阴离子表面活性剂的低泡清洗剂, 并在**60℃左右的较高温度下清洗**, 减少泡沫的形成。不含表面活性剂的清洗剂, 则可采取高压清洗(>0.2MPa)。

清洗方式的选择主要考虑以下因素: ①污垢性质和沾污程度; ②工件形状; ③生产量大小; ④工艺的技术经济性等。从这几大方面来确定是否采用浸渍或喷、或喷/浸结合、或手工预擦洗、或借助超声波等等。



(3) **工艺过程** 工业应用中，通常采用浸渍或喷洗的方式进行。在连续化生产线中，由于生产量大，节奏快，要求清洗时间短，这时就采用喷洗方式。喷射时机械冲击力，有助于污垢的脱落。

在采用喷洗方式时，应选用低泡清洗剂。否则将产生大量泡沫，一方面溢槽造成浪费；另一方面，喷射的产生气阻，使喷洗无法正常进行。

从油污粘附情况看，有些部件上油污粘附量较大。为了保证清洗效果及其随后的磷化处理质量，一般应人工擦洗预除油；为了保证内腔的清洗效果，在喷洗以后，再经浸渍清洗。

例如，一轿车涂装前处理清洗工艺为：擦试厚油污→喷脱脂液→浸脱脂液→水洗。



西德大众公司，轿车涂装前处理清洗工艺。

- 1) 喷脱脂液($50\sim 52^{\circ}\text{C}$ ， $\text{pH}9.6\sim 10$ ，68s；槽液每周更换二次)
- 2) 浸脱脂液($50\sim 52^{\circ}\text{C}$ ， $\text{pH}9.6\sim 10$ ，316s；槽液一年更换一次)
- 3) 水喷洗(42s；每天更换)
- 4) 水浸洗(153s； $\text{pH}7.2\sim 7.5$ 水；每周更换二次)

某汽车制造厂引进的Haden公司阴极电泳涂装线前处理部分工艺为：

- 1) 手工擦洗(水基清洗剂)
- 2) 喷脱脂液(55°C ，1%浓度， $0.1\sim 0.2\text{MPa}$ 压力喷60s；槽液每周更换)
- 3) 浸脱脂液(55°C ，2.5min，前后设置 $0.1\sim 0.15\text{MPa}$ 压力喷洗，以免槽面油污沾附工件上；槽液二个月更换一次)
- 4) 水浸洗(每周更换)
- 5) 水喷洗(0.1MPa ，1min) (每周更换)

清洗剂种类与特点

编号	类型	碱性	工艺方式	清洗温度 时间	特点与应用
①	一般型	强 pH > 13	浸 Dip Wash -ing	55~65℃ 5~15min	清洗力强，碱度在30点左右； 使磷化膜变粗
		中，pH 11~12		60℃ 5~15min	工序间脱脂、钢板脱脂剂，碱度 约20点以上；碱度18点以下，可 加表调剂
		强	喷 Spra y Wash -ing	40~60℃ 1~3min	清洗力强，排放液COD值低； 亦可电解除脂
		中		40~60℃ 1~3min	清洗力强，排放液COD值低
弱 pH < 10		40~65℃ 1~3min	碱度8~12点，可加表调剂； 有些油分离凝集性良好		

Chapter 10 Preparation Of Painting Surfaces

编号	类型	碱性	工艺方式	清洗温度 时间	特点与应用
②	低泡型	中	喷	40~65℃ 1~3min	无磷质，仅对油淬钢板有效
		弱		40~45℃ 1~3min	可加表调剂
③	油水分离型	强	浸	60℃ >2min	两液包装型，亦可喷
		弱	喷	50~60℃ 1~3min	超滤透过性良好
④	低公害型	强	浸	80~100℃ 1~15min	无N、P质，低COD值
			喷	50~60℃ 2~3min	无N、P质
		中		45℃	无N、P质，油分离性良好

Chapter 10 Preparation Of Painting Surfaces

编号	类型	碱性	工艺方式	清洗温度 时间	特点与应用
⑤	节能型	强	浸	可加表调剂	亦可喷
		中	喷		低泡性，亦可浸
		弱			
⑥	铝合金专用	强、中、弱	浸/喷	/	中、强碱需加偏硅酸钠缓蚀剂
⑦	塑件专用	中、弱碱、中性	喷	45~65℃ 1~3min	中碱性~18点，弱碱性8~12点；不含NaOH、Na ₂ SiO ₃ 等漂洗难洗净物质
⑧	二合一	强酸性	浸	常温-中温	除油除锈二合一
		弱酸性	喷	45~60℃ 1~3m	脱脂、铁系磷化二合一

第四节 磷化处理 phosphating

一、磷化膜种类、组成与结构

1. 磷化分类

(1) 按金属分类 实施磷化处理的金属有钢铁、锌和铝合金等，因此磷化处理剂有钢铁用、锌及铝合金用之分，形成的磷化膜组成也完全不同，但磷化处理主要用于钢铁和镀锌板的表面处理。

(2) 按用途分类 这种分类能直观明了地知道磷化膜的应用领域及要求，它包括：耐磨磷化，应用于金属间相摩擦的表面，作为吸油载体，起减磨润滑作用，或防止金属摩擦高温下的熔融咬死；防锈磷化，用作防锈油脂的载体提高防锈效果；涂装用磷化，用于提高涂层的附着力和防腐蚀性；冷成型加工用磷化，起润滑作用，降低塑性成型阻力，延长模具寿命，提高塑性变形率，减少拉拔次数，简化拉拔工艺；绝缘用磷化，用于硅钢片的电绝缘。

(3) 按实施工艺分类 磷化工艺方法主要有：喷磷化、浸磷化、涂覆磷化等。喷磷化成膜快、磷化膜薄而细致，主要用于涂漆；浸磷化成膜慢，磷化膜可薄可厚，晶粒可细可粗，能满足各种应用。涂覆法为免水漂洗法，其中刷涂法用于大型结构件表面处理、滚涂法用于卷材的高速生产线作用。

2. 磷化膜组成和结构

磷酸铁盐膜(Vivianite) 为单斜晶的水合磷酸铁

$[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 和无定形的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的混和物，属无定形磷化膜。

磷酸锌盐膜(Hopeite)为斜方晶的水合磷酸锌, 化学式为 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。在磷酸锌膜中, 一般还含有单斜晶的水合磷酸锌铁(Phosphophyllite), 化学式为 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。若磷化液中含有其它金属离子(Me^{2+}), 则还可能混有 $\text{Zn}_2\text{Me}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的成份。

磷酸锌钙膜(Scholzite)为斜方晶的水合磷酸锌-钙盐, 化学式为 $\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

磷酸钙膜为单斜晶的水合磷酸氢钙(Brushite), 化学式表示为 $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和三斜晶(tridinic)的无水磷酸氢钙(Monetite), 化学式表示为 CaHPO_4 。

二、磷化成膜机理

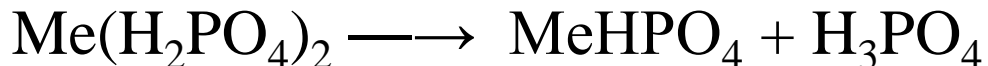
1. 化学转化过程

所有的磷化液都是由磷酸，碱金属或重金属的磷酸二氢盐，及氧化性促进剂组成的酸性溶液。因此，整个磷化过程都包含有基体金属的溶解反应，难溶磷酸盐结晶沉积的成膜过程，及氧化性促进剂的去极化作用。

(1) 基体金属的溶解反应 磷化液的pH一般都在2~5.5之间，呈酸性。因此当金属和此酸性溶液接触时，必然发生由局部阳极和局部阴极反应组成的金属溶解过程：



(2) 成膜反应 由于局部阴极区域 H^+ 被还原而消耗，酸度下降，使得在第一阶段形成的可溶性二价金属磷酸二氢盐离解成溶解度较小的磷酸一氢盐：



只要pH值上升到一定程度，则主要离解生成不溶性二价金属磷酸盐。此离解则比较迅速：



同时

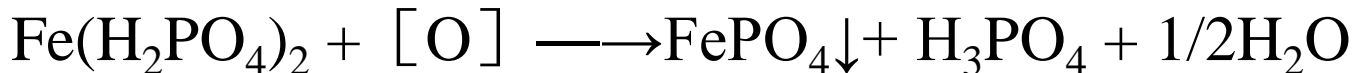


(3) 氧化性促进剂的去极化作用和对金属溶解的促进

氧化剂的去极化作用是将还原形成的初生态氢氧化成水：



磷化过程中还有形成磷化渣的副反应：



2. 成膜动力学

磷化处理的成膜动力学过程，可分成四个阶段：(1)诱导期(α)；(2)膜的初始生长期(β)；(3)指数式生长期(γ)；(4)线性生长期(δ)。见图4-13。

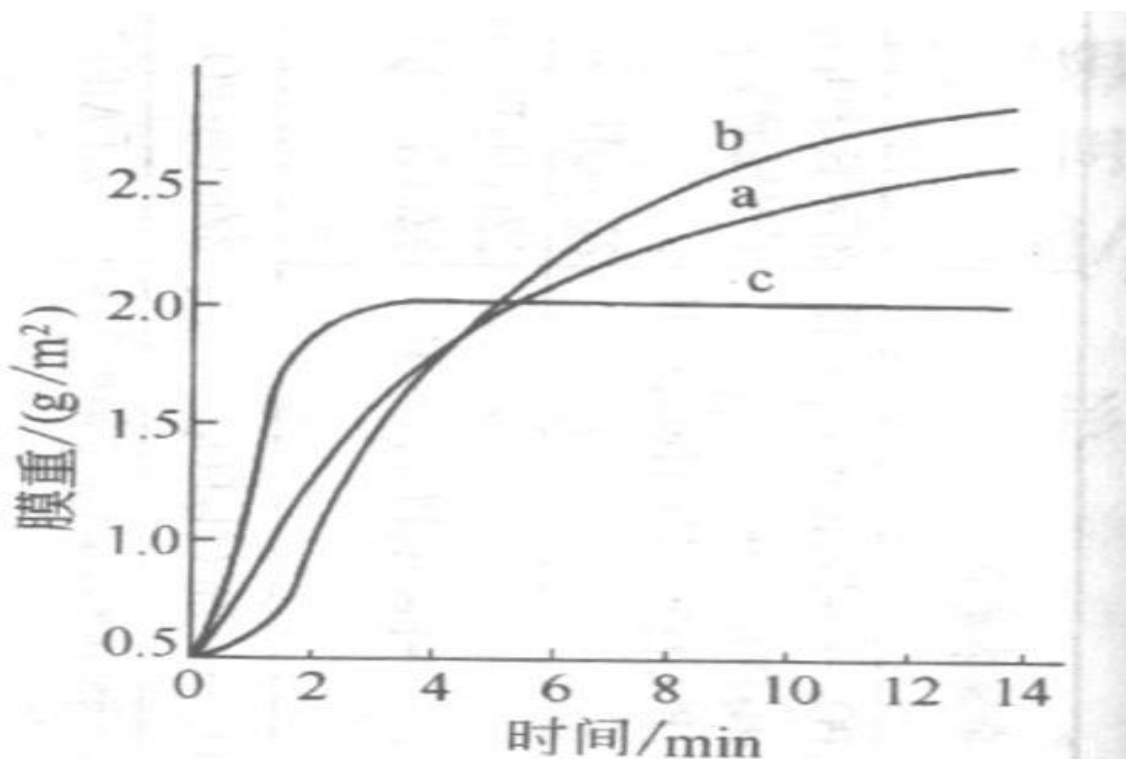


图 4-14 中低温下氧化剂的促进作用

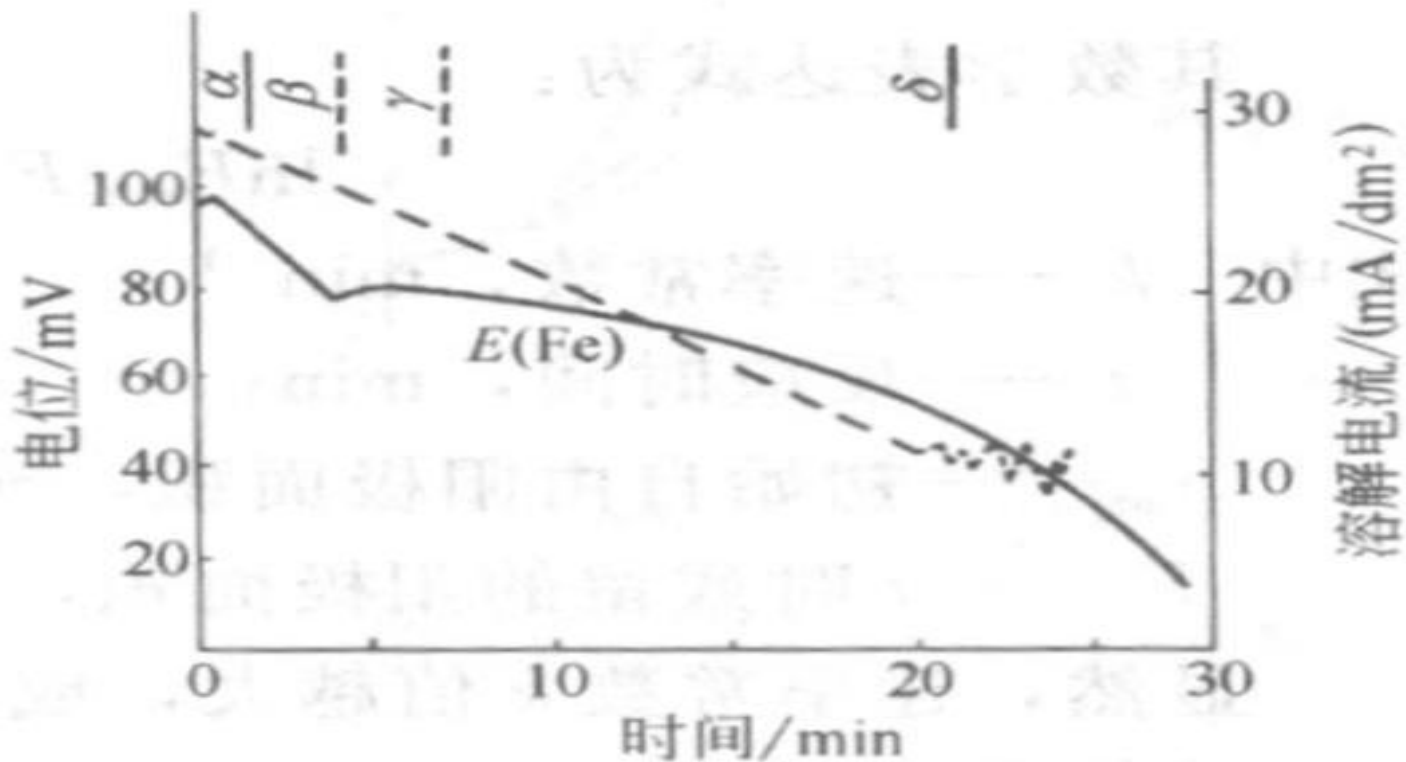


图 4-15 磷酸锌成膜的电位-时间曲线及溶解电流
(高温、NO₃⁻ 促进剂)

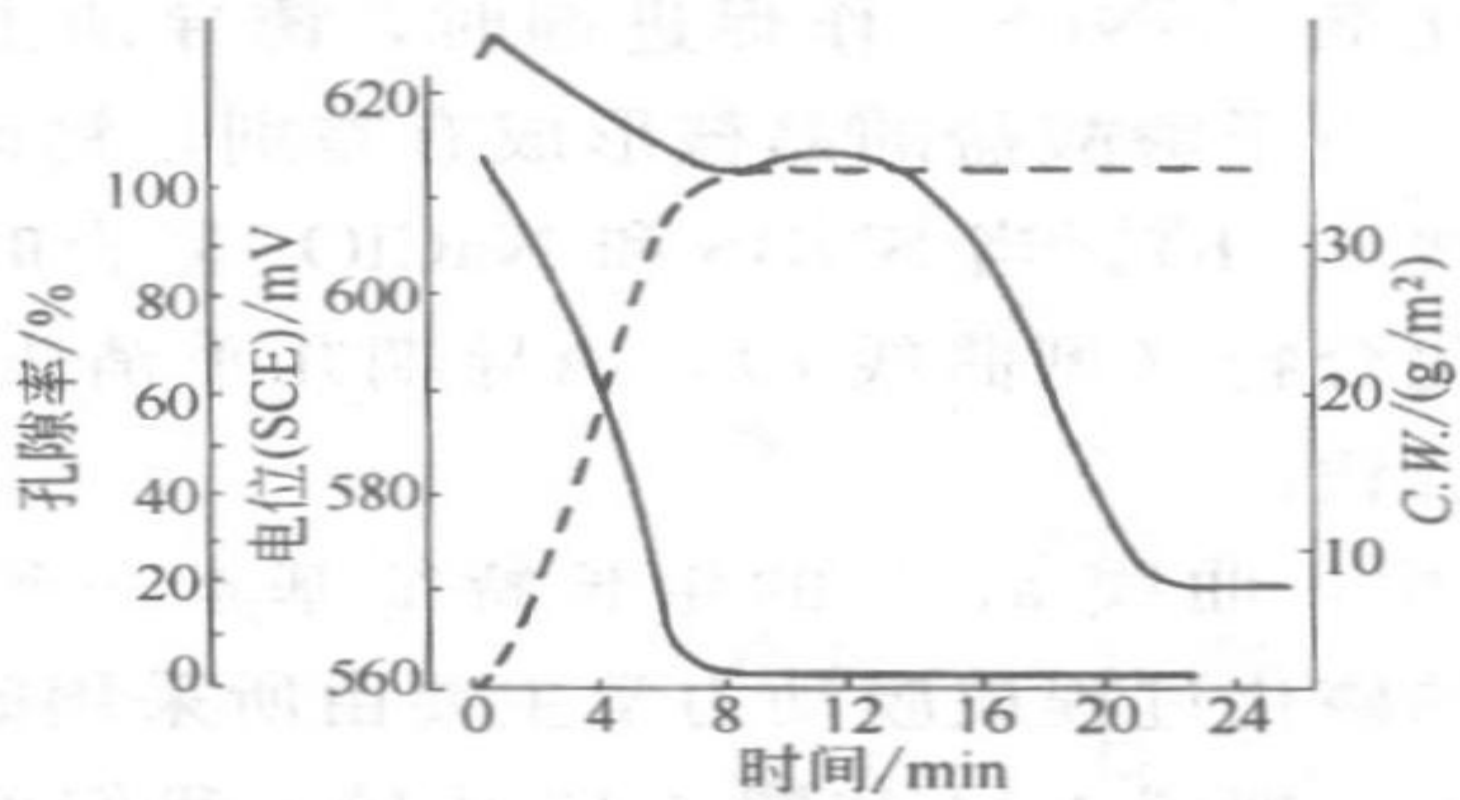
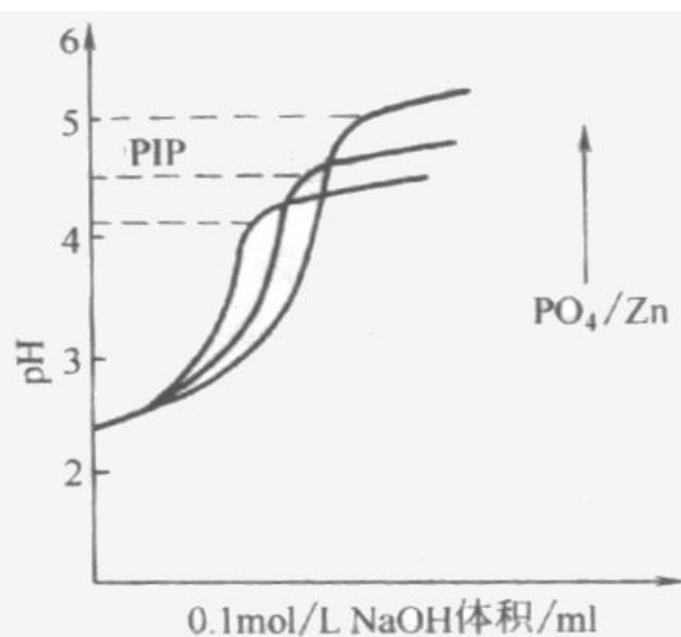
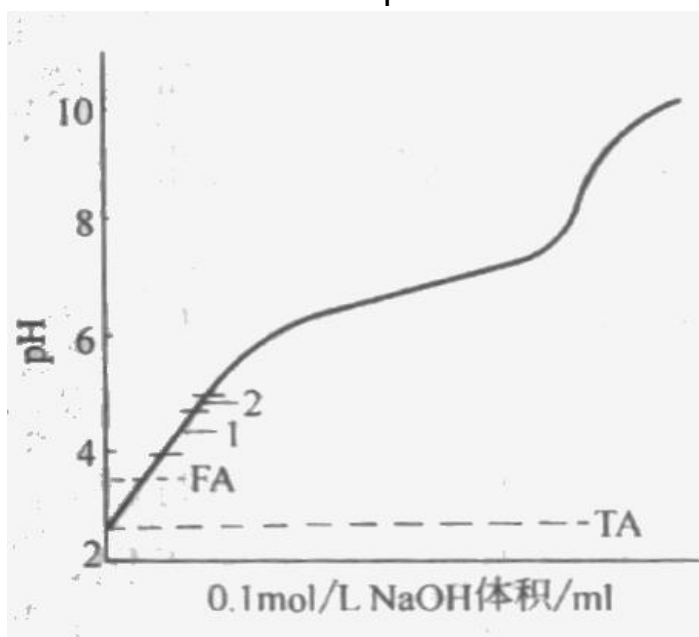


图 4-16 电位监测高温磷酸锌成膜的速率及孔隙率变化

3. 晶核的形成

由金属溶解反应导致局部阴极区域界面附近溶液的酸度下降，从而形成过饱和溶液。在pH4~5时，出现磷酸盐的起始沉淀点(PIP)，见图。

这样，晶核在局部阴极区域生成并定居。出现起始沉淀点的pH值则随溶液中 PO_4/Zn 比值的升高而提高，见图。



三、磷化膜的一般特性

1. 磷化膜结晶的水合度及热稳定性

磷化膜晶体水合分子一般是2~4个，最常见的是4个水合分子。受热时，脱去结晶水，

例如在155℃加热4小时， $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 迅速失去2个水分子变成 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，此失水物不透明，并在晶轴水平方向产生表面裂纹。

>200℃加热时，则变成无水磷酸盐，微晶变得疏松，并产生各种腐蚀和分解现象。

Hopeite晶型转变温度是~100℃，且转变较快。phosphophyllite转变温度~140℃，转变较慢，热稳定性相对较强。

因此，磷化膜的干燥温度一般控制于95~100℃，或150℃以下，而涂漆后的烘干温度不超过190~200℃、20~30分钟。

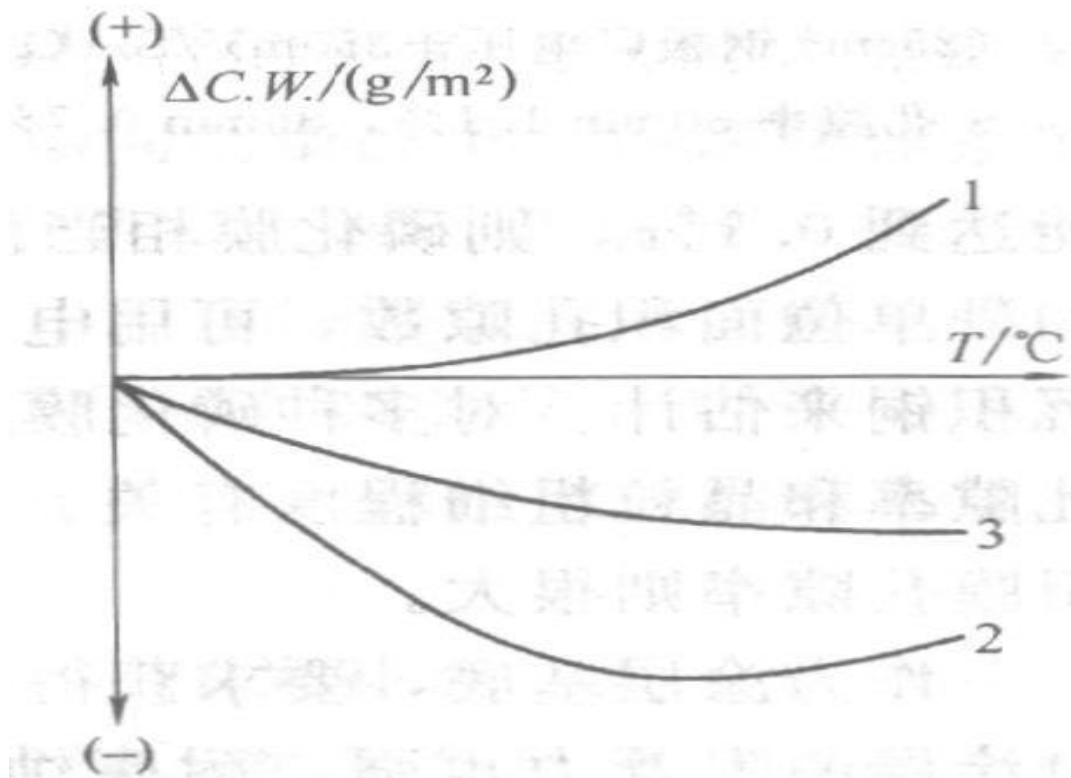


图 4-19 磷化膜在空气中加热时的质量变化

2. 磷化膜的孔隙率

磷化膜的孔隙实际就是成膜时残留的局部阳极区域。

因此，在磷化时测试阳极极化电流，观察电流-时间变化曲线，在电流密度急剧下降时，阳极面积已很小，见图。

在电流刚急剧下降时，孔隙率为1.1%；此后电流变化较小，如由30min延至35min时，孔隙率仍有0.7%。

正常的磷化膜孔隙率相当低，0.5%~1.5%。

若孔隙率能达到0.1%，则磷化膜相当优良。

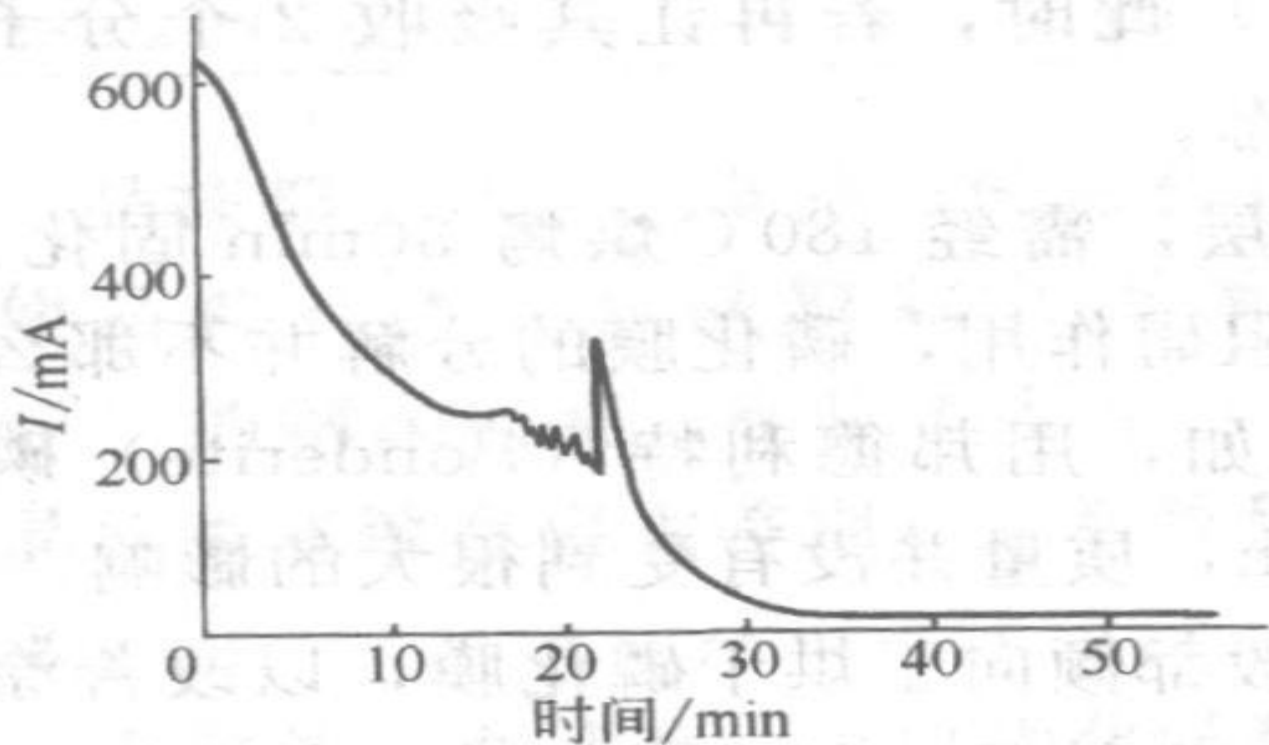


图 4-20 磷化成膜时，阳极极化电流-时间关系

3. 磷化膜的质量或厚度

膜重/g·m ⁻²	应 用
1.5~4	磷酸锌, 磷酸铁, 和有机涂层配合, 用于防 腐蚀保护
5~20	磷酸锌, 用于金属的冷成型加工
10~30	磷酸锌/铁或磷酸锰/铁; 和油脂配合, 用于防 腐蚀; 硅钢片的电绝缘
5~15	磷酸锰/铁/镍; 用于改善机械零件的摩擦性能

4. 磷化膜的介电性能

作为电泳涂装和静电喷涂的基底，表面电阻不能太大，否则电泳效率极差，影响涂装效率。

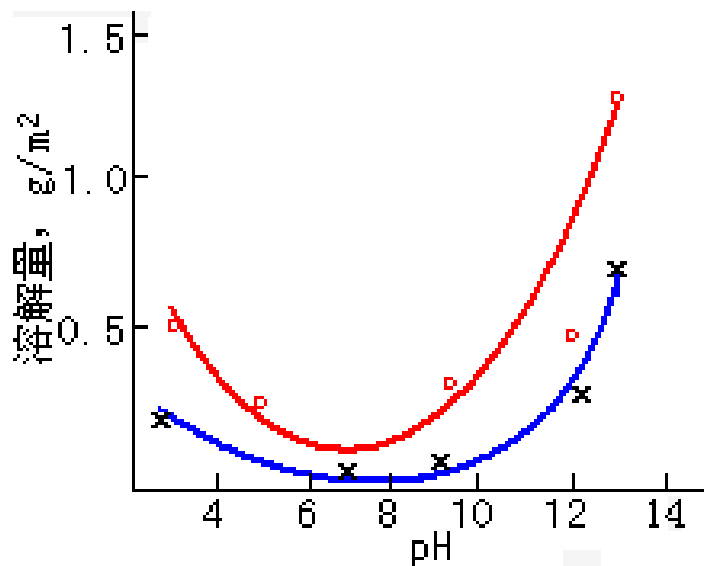
此时一般控制膜重 $1\sim 3\text{g/m}^2$ 之间，由于电绝缘性与膜厚有关系，所以最好采用轻膜。

5. 磷化膜的机械性能

磷化膜具有完全不用于基体金属的各项机械性能。

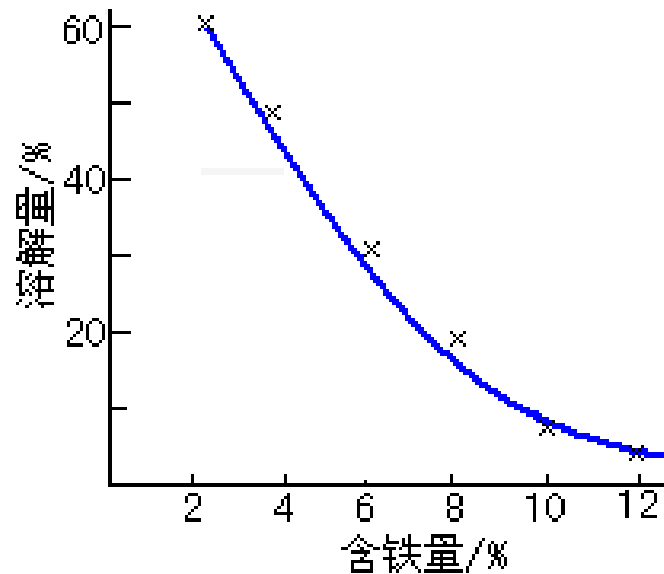
例如，硬度、延展性、抗压性和抗切变性等都不一样。

6. 磷化膜的溶解性



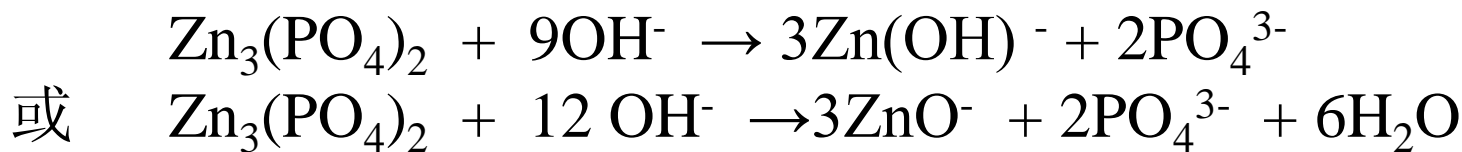
磷酸锌溶解性与pH关系

- 1-喷, 1.3g/m²
- 2-浸, 2.0g/m²



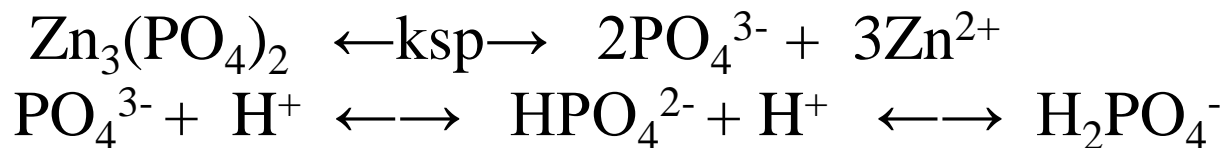
磷酸膜含铁量与耐碱溶解性

由于锌是两性元素，因此磷酸锌在碱性介质中比酸性介质的溶解性大，溶解反应为：



而铁只呈微弱的两性，所以其碱溶解作用很小。

在强酸介质中，则因 PO_4^{3-} 水解而溶解：



由于磷酸铁比磷酸锌难溶，所以P型磷化膜在酸性介质中的溶解度比H型小。

磷化膜组成与工艺方法的关系

工艺方法	磷化膜组成	
	Phosphophyllite(P型)	Hopeite(H型)
浸(静止)	95%	5%
浸(超声波)	50%	50%
浸(机械搅拌)	P/(H+P)比随搅拌程度而变化(图4-33)	
喷	/	100%

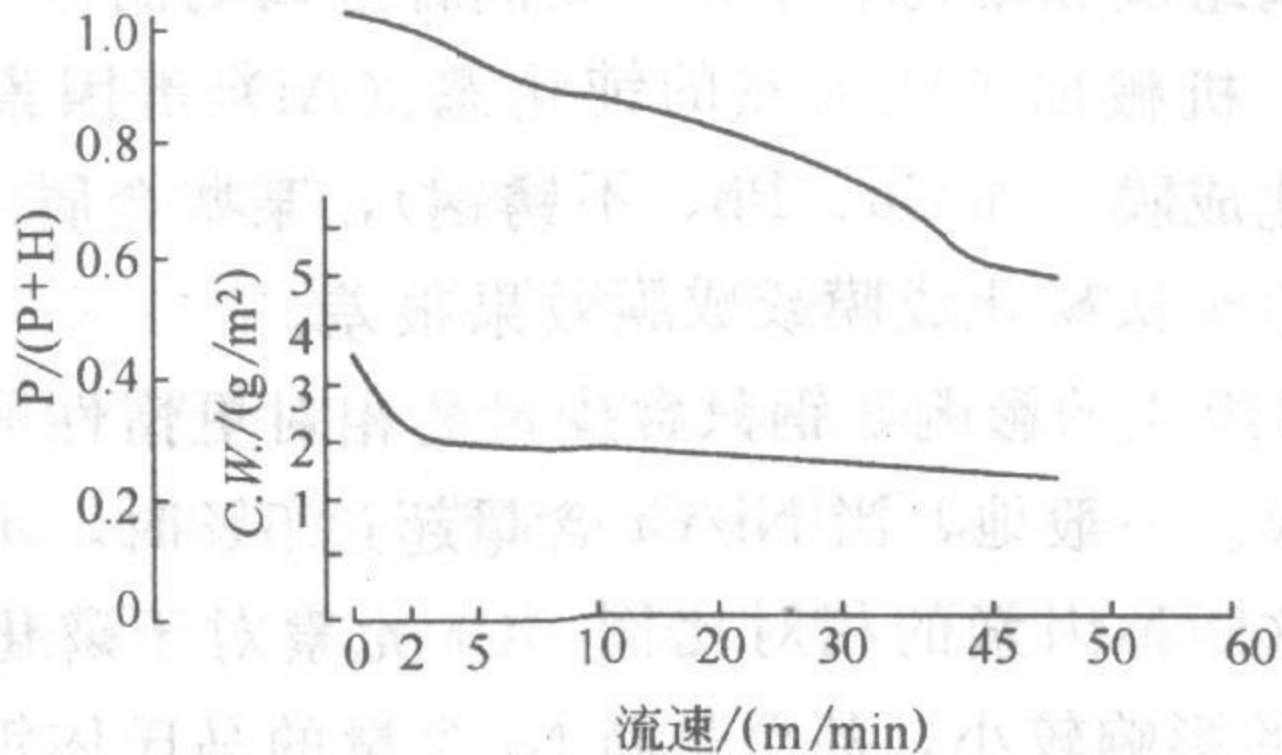


图 4-33 流速对磷化膜性能的影响

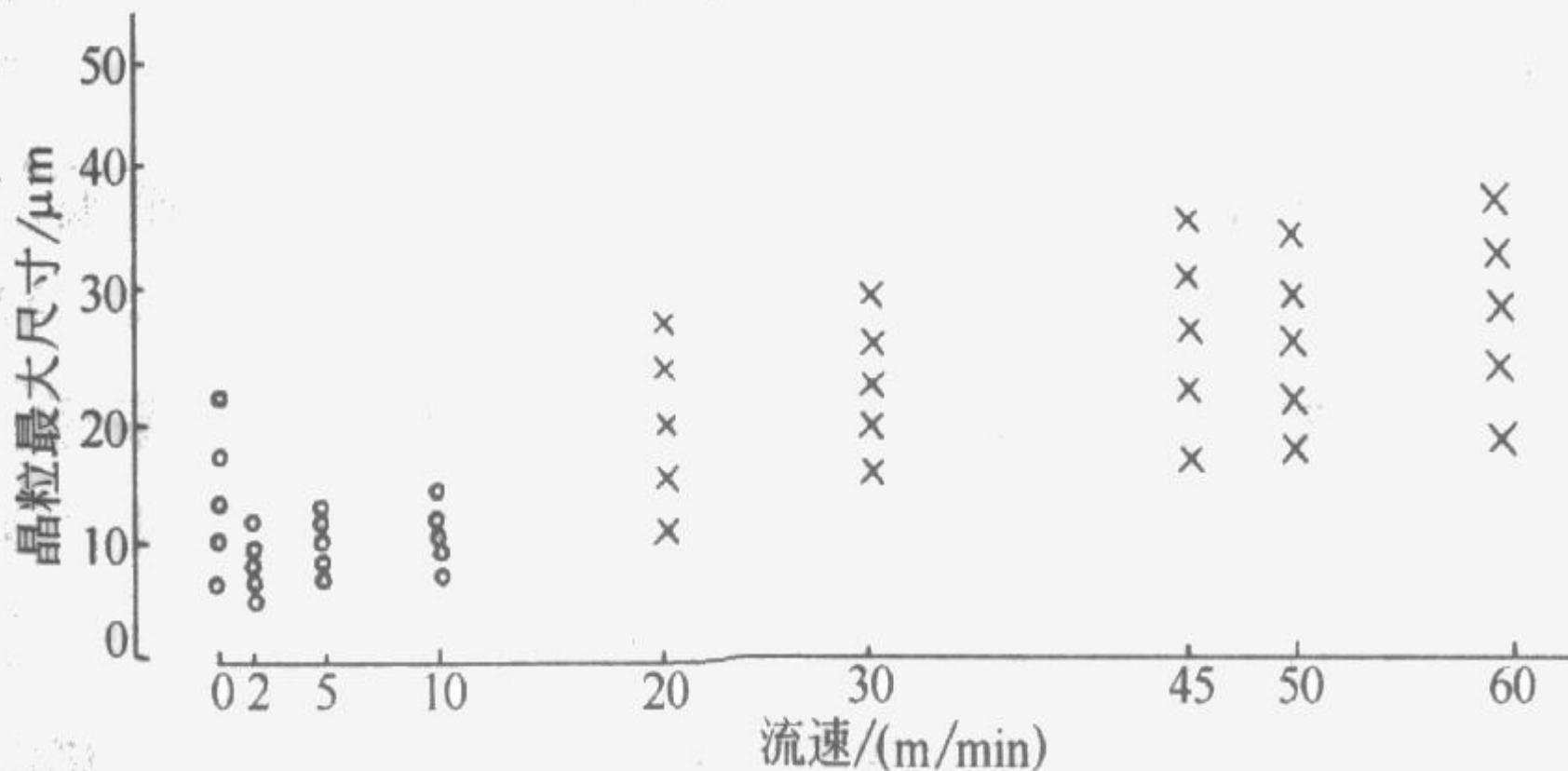


图 4-34 流速对磷化膜晶粒结构的影响

○—粒状或柱状；×—针状

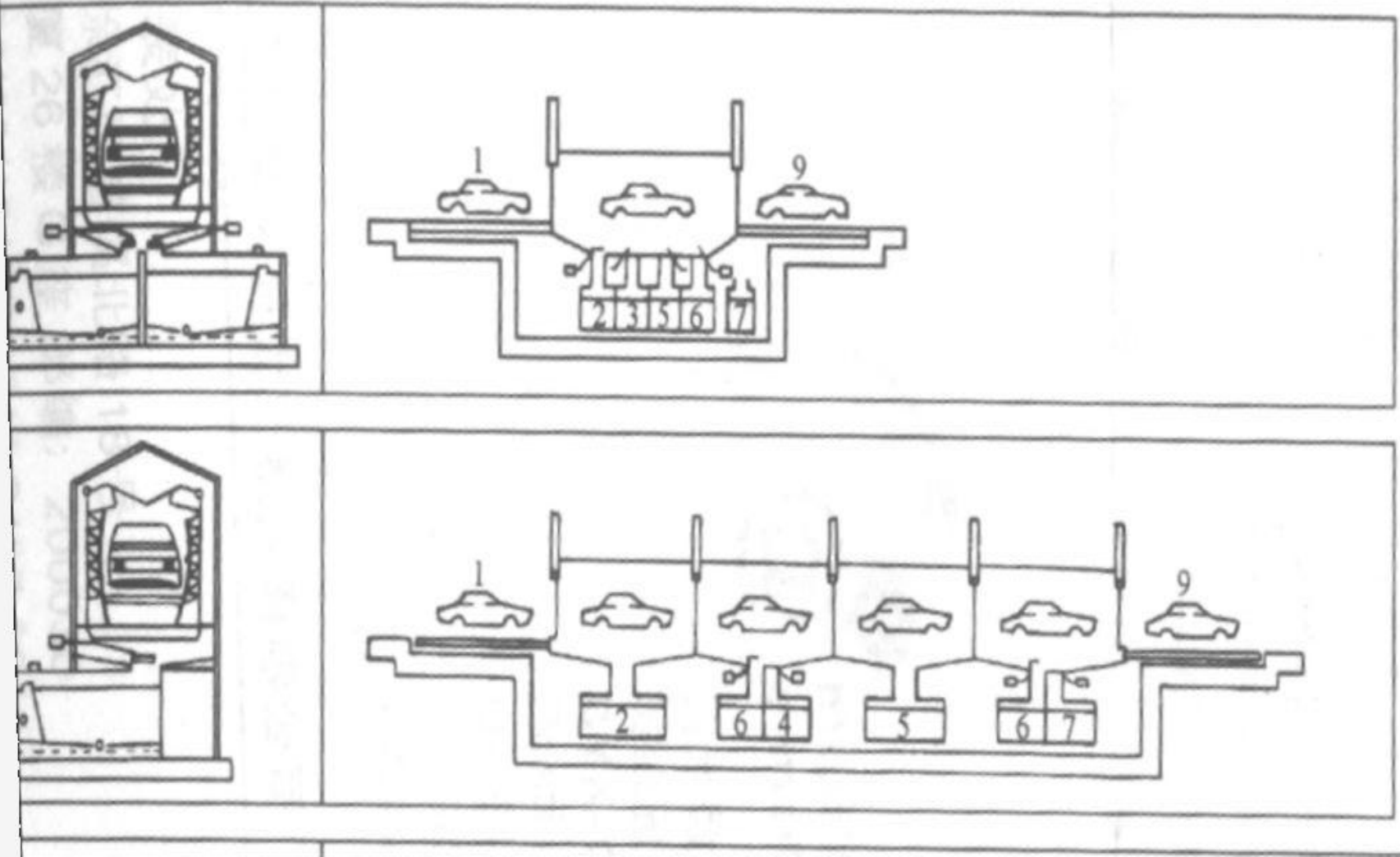
五、磷化工艺和设备

为了保证良好的磷化效果和获得优良的磷化膜性能，除了选择适宜磷化体系和工艺条件外，还应充分注意磷化前的处理及磷化后的钝化封闭。因此，整个表面处理过程为：

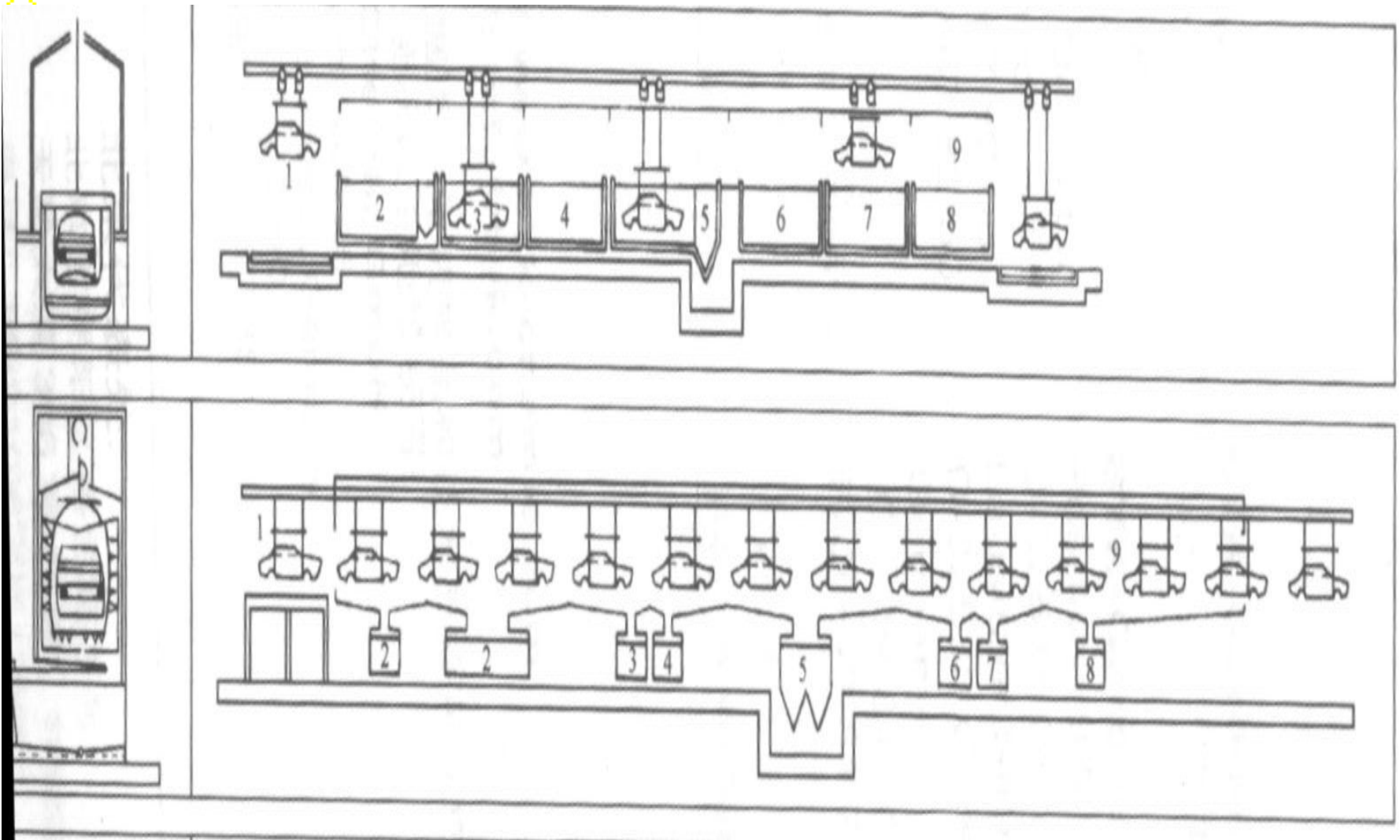
脱脂→水洗→表面调整→磷化处理→水洗→封闭→去离子水洗→干燥。

不同生产方式下的各种工艺过程和设备见图

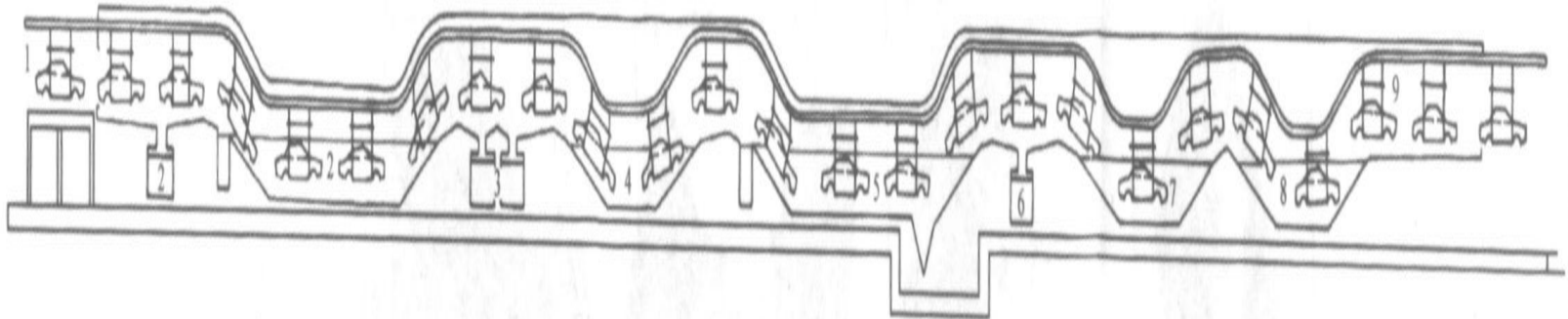
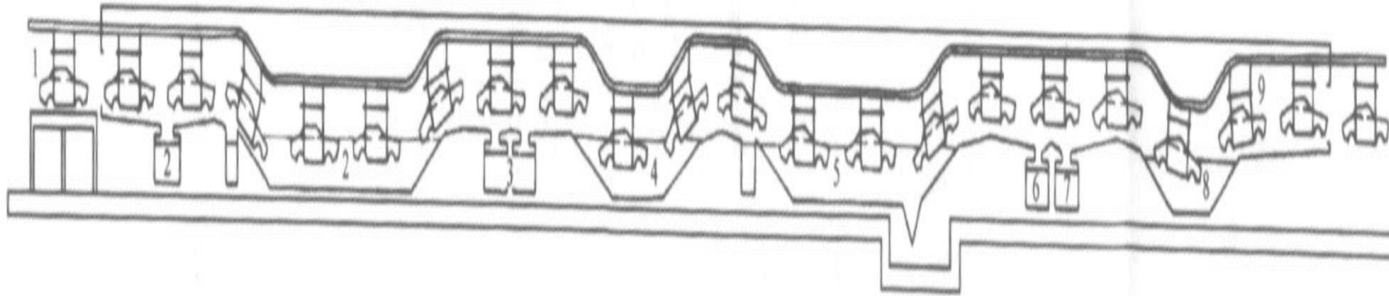
Chapter 10 Preparation Of Painting Surfaces



Chapter 10 Preparation Of Painting Surfaces



Chapter 10 Preparation Of Painting Surfaces



1. 水洗

水洗工序主要应解决漂洗与耗水量的关系。

漂洗不充分或水质较差，将影响后续工序(串液)或使涂膜发生早期起泡，或在高湿热条件下涂膜产生条状起泡。

一般在脱脂后水洗时，漂洗性较差，且漂洗性跟清洗剂中的组分有很大关系。

特别是碱性物质，水漂洗性按 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 、 Na_2SiO_3 、 NaOH 顺序递减。例如，5%碱质溶液，用循环水漂洗干净的次数大致为： Na_2CO_3 2~4次、 Na_2SiO_3 5~7次、 NaOH 9~10次。表面活性剂则以OP-10较难漂洗。

为了能够在工艺时间内漂洗干净，漂洗水水质也应控制。

第一道漂洗水质控制在 $\sim 2000\mu\text{s}/\text{cm}$ ，相当于水中含10%脱脂液；

第二道漂洗水质控制在 $\sim 200\mu\text{s}/\text{cm}$ ，相当于含1%脱脂液；第三道漂洗水质控制于0.1%脱脂液浓度，接近于自来水电导率。新鲜自来水按逆循环方式定期、定量补加，使耗水量最少，且洁净自来水的水质要求硬度 $< 10^{-4}$ (CaCO_3 计)，电导率 $< 200\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

漂洗方式对漂洗性影响如下：水洗后工件表面杂质带出量，喷-喷 $>$ 浸-喷 $>$ 喷-浸。

喷浸方式漂洗性最好，但对于简单形状工件，也可采用喷-喷方式漂洗。

水漂洗时间以有足够润湿量便可，约10秒钟；但沥水时间需30秒，以防滴落到下道工序槽液中。漂洗水温度一般为常温。当需要提高漂洗性或减少漂洗水泡沫，第一道漂洗水可采用 60°C 热水；如果希望加快工件表面水分的干燥，最后一道漂洗水温度可升至 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 。

2. 表面调整

表面调整剂的作用是使磷化膜晶粒细而致密。

在金属酸洗以后，材料表面难以磷化成膜，常采用草酸进行表面调整，在表面形成草酸铁结晶型沉积物，作为磷化膜增长的晶核，加快磷化成膜速度。酸洗后表面有时也用吡咯衍生物进行处理，能明显地提高磷化成膜速度。

脱脂以后的金属表面，都采用钛胶调整剂。

钛胶调整剂主要由 K_2TiF_6 、多聚磷酸盐、磷酸一氢盐合成，使用时配成 $10^{-5}Ti$ 的磷酸钛胶态溶液，磷酸钛沉积于钢铁表面作为磷化膜增长的晶核，使磷化膜细致。由于钛胶表调液浓度很低，胶体稳定性差，故将溶液pH控制于7~8之间，并采用去离子配制。尽管如此，该表调液的老化周期一般在10~15天之间。

Chapter 10 Preparation Of Painting Surfaces

由于钛胶表调剂会有较多的多聚磷酸钠胶体稳定剂，它对磷化成膜有显著的抑制作用，可在表调剂中加适量 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} ，并控制pH8~9.5，具有改良作用。

另外，表调剂的制备工艺和过程对表调作用影响也很大，故也有直接用 $TiOSO_4$ 配制表调液。

对于pH<10的弱碱性脱脂剂，碱质主要是多聚磷酸钠，此时可将钛盐加到脱脂剂中，在清洗的同时完成表面调整，但表调作用有限。

表调也可以采用相应磷化膜的磷酸盐悬浮液浸渍处理。

例如锰盐磷化前常采用磷酸锰微细粉末的悬浮液浸渍产生细化作用。

3. 钝化封闭

由于磷化膜含有~1%的孔隙，孔隙深处“裸露”的金属表面容易因腐蚀介质渗入而腐蚀，因此磷化后还需封闭处理。

封闭液早期采用铬酸溶液，它氧化金属表面形成钝化层，孔隙则被 CrPO_4 所充填而封闭，故称钝化封闭。

铬酸处理以后直接干燥，封闭效果较好，但在磷化膜表面会残留铬酐。铬酐易吸水液化，涂漆以后在高湿环境中，水分子透过涂膜使铬酐变成铬酸浓溶液，具有很高的膜渗透压，水分子将进一步地大量渗入造成涂膜起泡。

为了解决这个问题，可采用 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}_3\text{PO}_4$ 封闭液浸渍， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 用于形成钝化层、 $\text{Cr}^{3+}/\text{H}_3\text{PO}_4$ 用于填充孔隙，处理以后再水洗也不失其封闭效果。

无定形铁系磷化膜主要成分为 Fe_3O_4 ，经铬酸钝化以后，耐蚀性有大幅度提高，可与磷酸锌膜相比美。

这由于离子半径 $\text{Fe}^{3+}(0.067\text{nm})$ 、 $\text{Cr}^{3+}(0.065\text{nm})$ ，钝化后能在其表面形成 $\text{Fe}(\text{II}) \cdot [\text{Cr}_x(\text{III}) \cdot \text{Fe}_{(2-x)}(\text{III})] \cdot \text{O}_4$ 的尖晶石结构，即钝化膜组成介于 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim \text{FeCr}_2\text{O}_4$ 之间，使无定形磷化膜封闭和稳定化。

镀锌钢板磷化时由于镀锌层腐蚀严重，形成磷化膜粗糙，并且为耐碱溶解性差的Hopeite磷酸锌，因此也需要采用铬酸后处理液细化和稳定化。

4. 磷化工艺设备

磷化工艺和设备主要由磷化方式所决定，它也涉及到起始设备投资及运转费用。

磷化方式有浸磷化、喷磷化、喷涌或喷-半浸磷化、(喷)-浸-(喷)磷化、有机溶剂磷化、及刷涂和滚涂磷化等，以满足不同制品、不同磷化体系及不同生产方式的磷化处理。

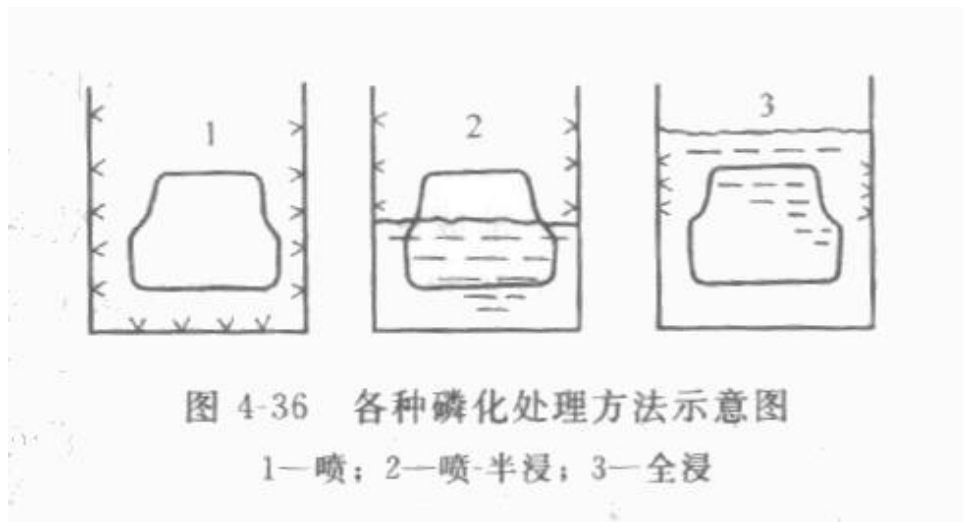


图 4-36 各种磷化处理方法示意图

1—喷；2—喷-半浸；3—全浸

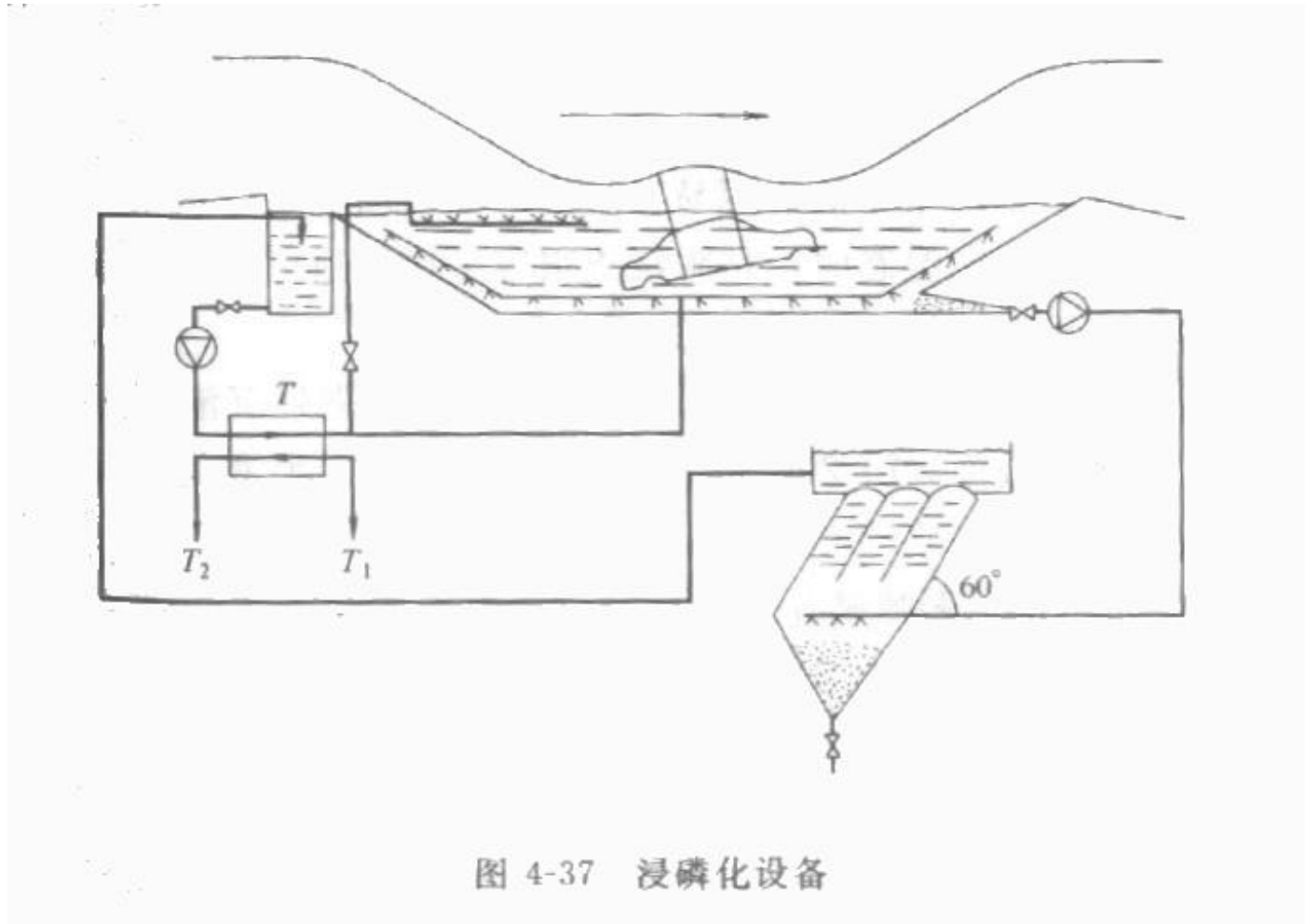
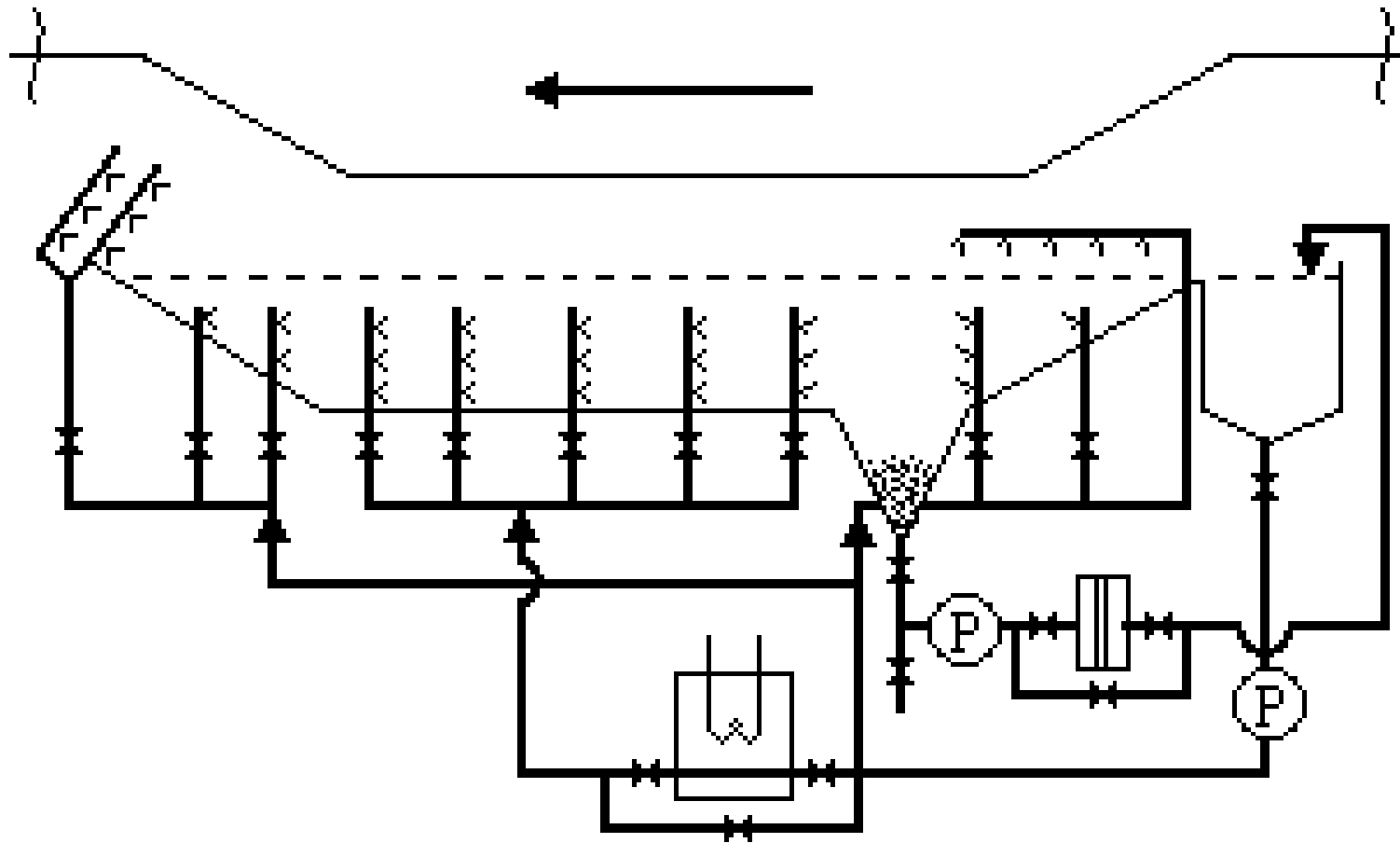


图 4-37 浸磷化设备

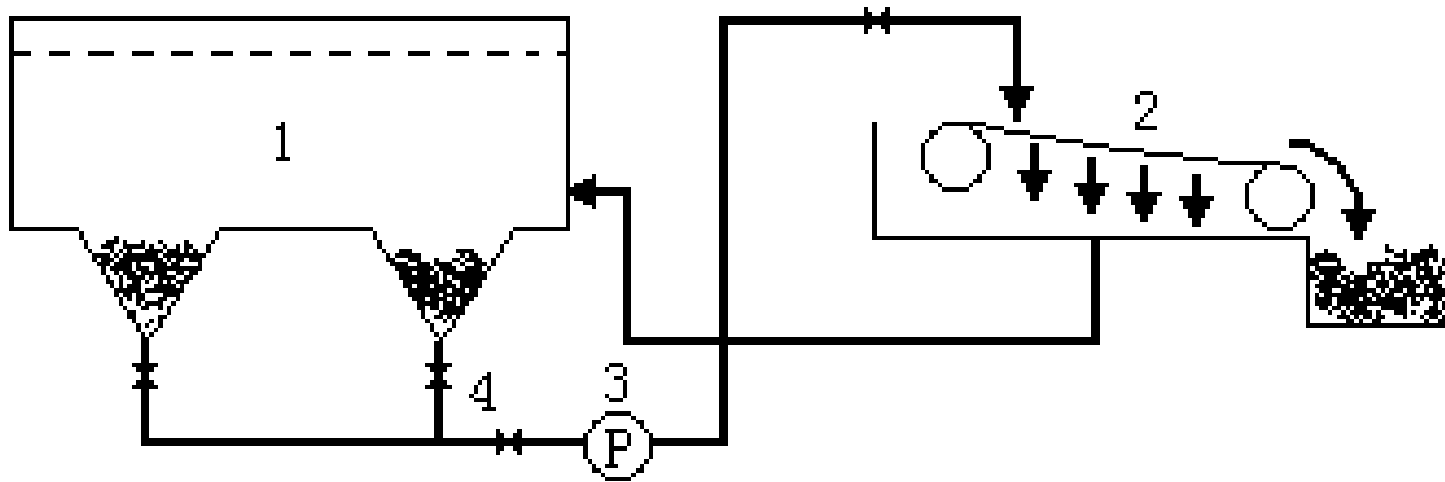


浸-喷磷化设备示意





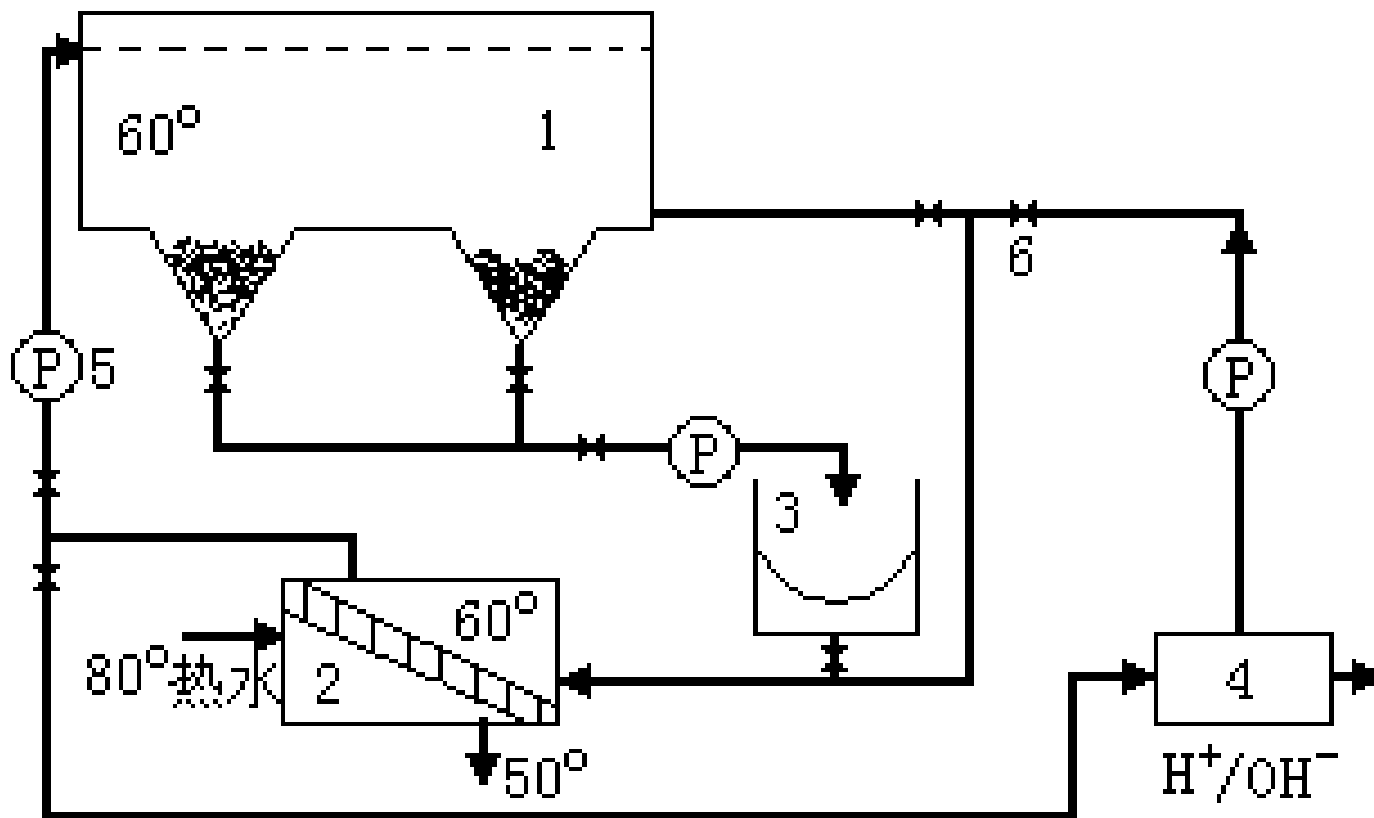
Chapter 10 Preparation Of Painting Surfaces



滤纸辊筒去磷化沉渣示意图

1-磷化槽； 2-滤纸辊筒； 3-泵； 4-阀





布袋除磷化沉渣及热交换去垢示意图

1-磷化槽；2-热交换器；3-布袋过滤器；4-酸槽或碱槽；5-泵；6-阀

磷化涂膜的防护性

磷化膜对涂层防护性的贡献主要是增强了涂层的**附着力**，对于具有**缓蚀性能的磷化膜**，则将显著地改善涂层的**防腐蚀性能**。

各磷化涂层的常规附着力试验

	无定形磷酸铁	喷磷酸锌	钙改性磷酸锌	浸磷酸锌
磷化膜重量 (g/m ²)	0.6~0.8	1.2~1.6	2.2~2.6	1.6~1.8
划格附着力	100%	100%	100%	100%
弯曲试验	合格	0~0.5cm 微裂	剥落<4cm 开裂<6cm	合格
冲击试验 (直径) 反冲击	很好	好	脱落	好
	7mm	7mm	15mm	7mm
	微微裂	微裂	7mm脱落	微微裂

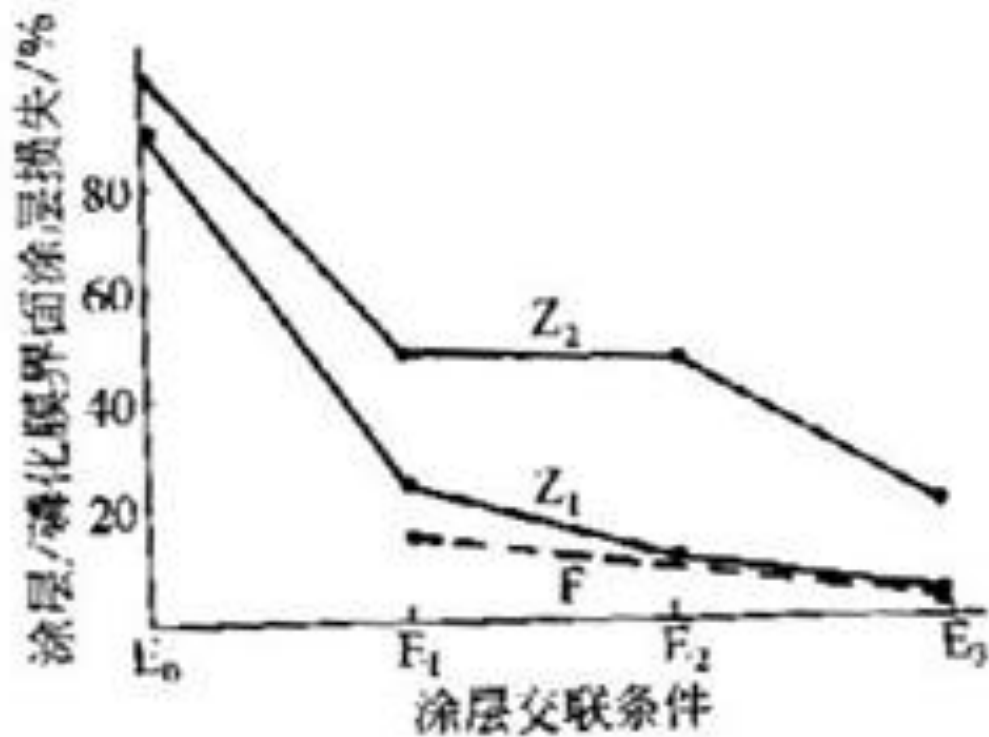
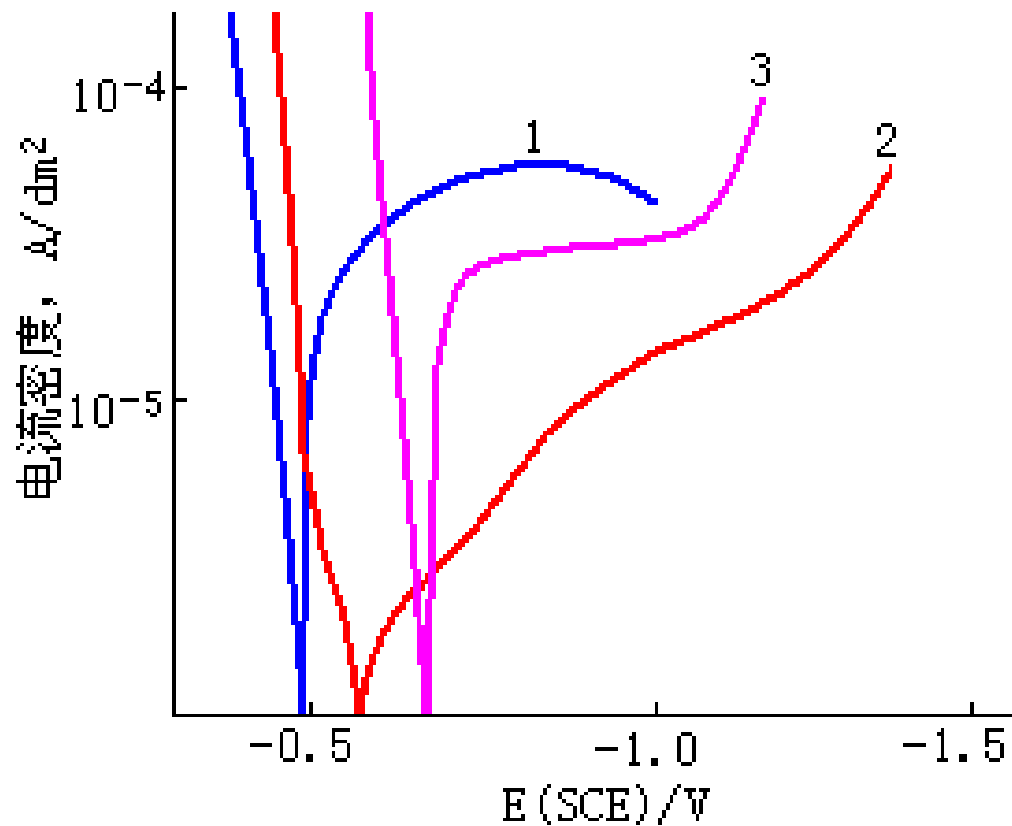


图 4-41 扭转剪切试验方法涂层/磷化膜界面涂层损失图示

各磷化膜的盐雾试验结果

ASTM B-117	磷酸铁	喷磷酸锌	钙改性磷酸锌	浸磷酸锌
300h后腐蚀扩展 粘胶带揭去附着损失	起泡 <2mm <50%	几个微泡 <1mm 无	<1.5mm 0-50%	<1mm 无
600h后腐蚀扩展 粘胶带揭去附着损失	起泡 <5mm <85%	几个微泡 <1.5mm 无	<2mm 5-70%	<1.5mm 无



磷化钢板的极化曲线

1-磷酸铁; 2-磷酸锌; 3-未磷化

电化学测量腐蚀电流

	无磷化		磷酸铁		磷酸锌	
	i_{corr}/A	$W_{\text{corr}}/\text{mg}$	i_{corr}/A	$W_{\text{corr}}/\text{mg}$	i_{corr}/A	$W_{\text{corr}}/\text{mg}$
2h	2.9×10^{-6}	3.1×10^{-3}	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-3}	5.8×10^{-7}	6.0×10^{-4}
20h	1.6×10^{-5}	1.1×10^{-1}	4.9×10^{-6}	6.8×10^{-2}	9.9×10^{-7}	1.5×10^{-2}

磷化涂层的盐雾试验结果(ASTM B-117), 小时

	脱脂无磷化	脱脂锌盐磷化
阳极电泳涂层	72~96	>400
阴极电泳涂层	>300	>800

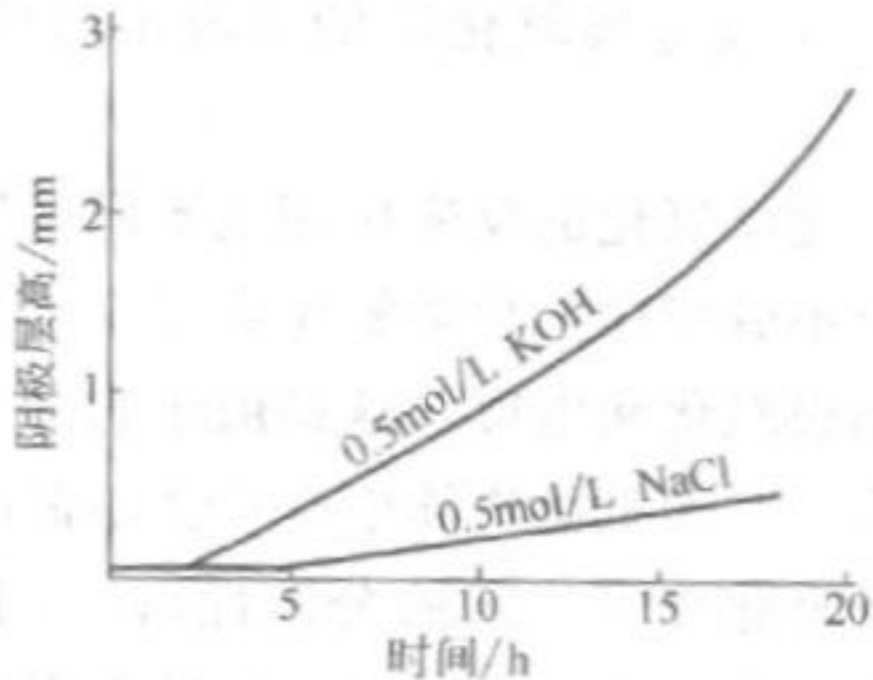


图 4-43 涂覆磷化钢板在 0.5mol/L KOH 和 0.5mol/L NaCl 溶液中阴极极化的层离数据 (电流密度 25mA/cm 划痕)

基本概念、定义和重要英文词汇

- 漆前处理的三大作用
- 除锈
- 除油

污垢种类、清洗机理、工艺与设备

- 磷化处理

H和 P型磷化膜、生成条件；
磷化膜性质与应用、工艺与设备

- 氧化处理

- 塑料的表面处理

第十一章 涂装方法和装备

- 👉 第一节 空气喷涂
- 👉 第二节 高压无气喷涂
- 👉 第三节 静电涂装
- 👉 第四节 粉末涂装
- 👉 第五节 电泳涂装
- 👉 第六节 自泳涂装
- 👉 第七节 帘幕涂和辊涂
- 👉 第八节 涂装方法选择
- 👉 第九节 喷漆室

思考题

- 1) 漆前表面处理有哪几方面的作用?都有哪些方法?
- 2) 机械除锈和化学除锈各有哪些优缺点?酸洗除锈有哪些要求?
- 3) 金属表面都有哪些污垢?怎样清洗?
- 4) 一般性油污利用表面活性剂的哪些性质来清洗?清洗剂配方设计如何考虑?
- 5) 脱脂清洗工艺过程设计要注意哪些方面?
- 6) 怎样提高清洗剂的使用寿命?
- 7) 磷化膜有哪些种类并写出相应化学式和用途。
- 8) 试阐述磷化成膜机理。磷化成膜的动力学特征曲线有哪两种?
- 9) 各类磷化膜的特性有何差异?
- 10) 磷化成膜主要受哪些因素的影响?怎样使磷化膜细化?怎样才能形成“P”型磷化膜?
- 11) 试阐述各种磷化工艺设备。怎样加热和除渣?怎样防止产生水渍线和挂灰?
- 12) 磷化膜的组成、晶粒尺寸和厚度对防护性产生什么样的影响?
- 13) 铝表面如何进行覆膜处理?整个工艺过程如何?
- 14) 塑料表面处理有哪些方法?