

薄膜处理中离子对锆沉积量的影响分析

王 连, 彭 杨, 周宪民, 张 蕾, 刘 行, 周 瑜
(沈阳帕卡瀚精有限总公司, 沈阳 110042)

摘要: 采用 X 荧光定性全扫描 (XRF) 研究了在以氟锆酸为主要成膜物质的薄膜前处理体系中, 锌离子、镁离子、铜离子、硝酸根离子等物质对冷轧钢板表面锆沉积量的影响和元素的变化。采用电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP) 分析在反应前后离子的变化。试验表明: 在槽液中只有氟锆酸的基础上, 向槽液中添加锌离子和硝酸根离子, 可以促进氟锆酸的水解, 板材表面锆沉积量翻倍上涨; 向槽液中添加镁离子和氟离子, 板材表面锆的沉积量没有明显增加趋势, 甚至有所降低, 氟离子对板材成膜外观有一定改善; 向槽液中添加铜离子和硅烷, 板材表面锆的沉积量没有明显改变, 但在元素分析中板材表面增加了铜和硅两种元素, 说明参与成膜, 硅离子对板材成膜外观也有一定改善作用。

关键词: 冷轧钢板; 离子; 化学转化膜; 元素分析

中图分类号: TQ639 文献标志码: A 文章编号: 1007-9548(2025)03-0006-04

Analysis of the Influence of Ions on Zirconium Deposition in Thin Film Processing

WANG Lian, PENG Yang, ZHOU Xian-min, ZHANG Lei, LIU Hang, ZHOU Yu
(Shenyang Parkerizing Co., Ltd., Shenyang 110042, China)

Abstract: The effect of zinc ions, magnesium ions, copper ions, nitrate ions, and other substances on the surface zirconium deposition and elemental changes of cold-rolled steel plates in a thin film pretreatment system mainly composed of fluorozirconate was studied using X-ray fluorescence qualitative full scan (XRF). Inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP) was used to analyze the changes in ions before and after the reaction. Experiments have shown that adding zinc ions and nitrate ion to the tank solution, based on the presence of only fluorozirconate, can promote the hydrolysis of fluorozirconate and double the amount of zirconium deposition on the surface of the board; Adding magnesium and fluorine ions to the tank solution did not show a significant increase in the deposition of zirconium on the surface of the board, and even decreased. Fluorine ions improved the appearance of the board film to a certain extent; Adding copper ions and silane to the tank solution did not significantly change the amount of zirconium deposition on the surface of the board. However, in the elemental analysis, copper and silicon elements were added to the surface of the board, indicating their involvement in film formation. Silicon ions also have a certain improvement effect on the appearance of the board's film formation.

Key words: cold-rolled steel plate; ions; chemical conversion film; elemental analysis

0 引言

在传统汽车制造行业中, 涂装前处理大部分采用

三元磷化处理技术, 利用车身在磷化液中通过化学反应生成磷酸铁和磷酸锌铁皮膜^[1], 起到提高车身的耐腐蚀性和其他包括耐冲击等在内的物理性能的作用, 再通过后续的涂层处理提高车身的美观, 改善物理性能和耐腐蚀性^[2-3]。这种处理方式在很早以前就有所应用并沿用至今, 但也存在一定的缺点, 比如产生的磷化

收稿日期: 2023-12-19

作者简介: 王连(1995—), 女, 硕士, 助理工程师, 主要从事汽车涂装前处理研究工作。E-mail: 1281134601@qq.com。

渣较多,容易堵塞管路,清理起来也比较麻烦^[4-5]。而且随着环保压力的增大,含镍等重金属离子的排放问题和污水处理一直受到困扰,在这种大环境下,应用于车身的钝化处理体系成为了科学家和学者们研究的热门话题^[6-13]。

钝化处理是以氟锆酸或者氟锆酸盐为主要原料,结合包括氢氟酸等在内的无机化学药剂或者硅烷和树脂在内的有机化学药剂,在金属材料表面进行处理的过程,主要是利用氟锆酸在脱脂后的洁净金属表面进行刻蚀,使环境中的局部 pH 升高,而沉积析出锆的氧化物或者氢氧化物膜层,从而提高涂装后的物理性能和耐腐蚀性能^[14-16]。随着技术的发展,这种单一的成膜体系不足以满足汽车发展的需求,所以在钝化体系中可以加入促进成膜的物质包括无机化学药剂例如氢氟酸和镁离子等,还有有机硅烷或者树脂,在后续的电泳涂装过程中交联固化,增加膜层和电泳漆膜之间的结合力,从而达到性能的要求^[17-19]。

1 钝化处理工艺简介

与传统磷化的涂装前处理工艺相比,整车钝化处理的工艺主要省略了磷化处理前的表面调整工艺,改为纯水工艺,节约药剂及能源。具体工艺流程大致为:洪流水洗→预脱脂喷淋→脱脂浸洗→喷淋水洗→浸渍水洗→浸渍纯水洗→钝化处理→出槽新鲜水喷淋→纯水喷淋→纯水喷淋保湿。根据各主机厂工序设计的差别,在水洗过程可能存在差异,钝化处理后在污水处理方面不会有镍等重金属处理困扰,污水站也比较好接收处理,对环境保护较友好。而且处理车身后产生的渣子较少,较传统磷化少几个数量级,大大提高了处理效率,降低处理成本并节约了能源。

本文重点研究了在薄膜前处理工艺中氟离子、锌离子、镁离子、铁离子等对冷轧板表面锆沉积量以及板材外观颜色等的影响,对汽车薄膜前处理工艺提供一定的参考价值。

2 试验方法

2.1 试验材料

本试验所采用的冷轧钢板试片是尺寸(长×宽×厚)为 150 mm×70 mm×0.7 mm 的标准板,其元素组成 99.187%为铁元素,另外还含有不足 1%的铝、硅、磷、硫、氯、钾等元素。

2.2 试验工作液的配制及方法

脱脂前处理工作液主要使用碱性物质(如氢氧化钾、碳酸钾等)和一些表面活性剂(包括发泡剂和消泡剂)等,建浴比例在 20%~30%之间,冷轧钢板耐碱性较强,不会像铝材那样在清洗过程中要严格控制 pH 等参数,防止发生铝材表面的过腐蚀,脱脂的主要目的是

清洗掉冷轧钢板表面在保存过程中的防锈油、基碳和其他污泥等。主要管理参数为:游离碱度 10~15 mL,温度 38~42 °C,处理时间 3 min 以上,实验室不能完全复制生产线体的工艺流程,所以一般对板材表面进行擦拭清洗,以保证板材表面清洁度。

薄膜工作液使用氟锆酸为主要成膜物质,分别搭配氟离子、镁离子、铁离子和硅烷粒子等化学物质,考察这些物质与单独使用氟锆酸成膜对板材表面锆沉积量以及外观的影响,控制参数主要根据氟锆酸的水解条件、成膜温度来设定,为了控制变量以及减小误差,所有试验组的参数一致,调节工作液的 pH 为 4.2,游离氟的浓度 20 mg/L,处理温度 30 °C,处理时间 3 min,使用样板为同一批次,主要考察离子的变化对板材锆沉积量和外观的影响。

2.3 表征方法

采用 X 荧光定性全扫描(XRF)对板材表面进行元素分析,使用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)对槽液离子的变化进行分析,使用 DKK 的 pH 计和游离氟电极对槽液参数进行调整和监控。

3 结果与讨论

3.1 氟锆酸对板材的影响

作为对照组,单独使用氟锆酸进行建浴,槽液的 pH 调整至 4.2,游离氟的浓度 20 mg/L,处理温度 30 °C,处理时间 3 min。初建浴槽液中锆的浓度在 89.2 mg/L,处理 5 块冷轧板,板材表面锆的沉积量平均为 35.8 mg/m²,板材成膜外观无色至淡黄色,表面发花,成膜不均匀,取样测槽液中锆的浓度下降至 82.4 mg/L,下降 6.84 mg/L,然后对处理后的冷轧板进行表面元素分析,发现元素中增加了锆元素,板材外观及处理后的元素分析如表 1 所列。

表 1 板材处理后外观及元素分析

板材外观	元素	含量/%
	Al	0.083 1
	Si	0.078 7
	P	0.020 7
	S	0.083 4
	Cl	0.011 1
	K	0.158 0
	Ca	0.037 3
	Cr	0.041 6
	Mn	0.210 0
	Fe	99.200 0
	Cu	0.031 7
	Zr	0.051 4

3.2 锌离子对板材的影响

在单纯的氟锆酸体系中，锆浓度为 98.3 mg/L，加入锌离子约 517.4 mg/L，同样的条件下处理 5 块冷轧板，板材表面锆的沉积量平均为 81.4 mg/m²，板材外观成膜蓝色，成膜均匀，不花，上膜量明显上升，锆沉积量翻倍上涨，取样测槽液中锆的浓度下降至 87.2 mg/L，下降 11.1 mg/L，然后对处理后的冷轧板进行表面元素分析，皮膜成分中增多了 Zn 元素，板材外观及处理后的元素分析如表 2 所列。


表 2 板材处理后外观及元素分析

板材外观	元素	含量/%
	Al	0.076 6
	Si	0.057 4
	S	0.079 1
	K	0.178 0
	Ca	0.033 2
	Cr	0.033 6
	Mn	0.203 0
	Fe	99.200 0
	Zn	0.027 9
	Zr	0.091 0

3.4 镁离子对板材的影响

在单纯的氟锆酸体系中，锆浓度为 89.2 mg/L，加入镁离子约 11.87 mg/L，同样的条件下处理 5 块冷轧板，板材表面锆的沉积量平均为 30.3 mg/m²，板材外观无色至淡黄色，成膜不均匀，发花，取样测槽液中锆的浓度下降至 86.5 mg/L，下降 2.7 mg/L，槽液中镁离子浓度下降约 0.5 mg/L，然后对处理后的冷轧板进行表面元素分析，皮膜中未发现有 Mg 元素，板材外观及处理后的元素分析如表 4 所列。

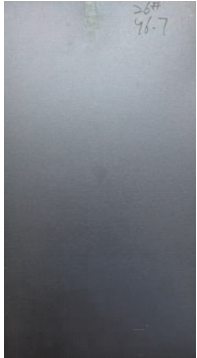
表 4 板材处理后外观及元素分析

板材外观	元素	含量/%
	Al	0.108 0
	Si	0.059 2
	P	0.021 2
	S	0.064 3
	K	0.416 0
	Cr	0.031 3
	Mn	0.204 0
	Fe	99.000 0
	Cu	0.045 3
	Zr	0.035 8

3.3 硝酸根离子对板材的影响

在单纯的氟锆酸体系中，锆浓度为 94.7 mg/L，加入硝酸根离子约 562.21 mg/L，同样的条件下处理 5 块冷轧板，板材表面锆的沉积量平均为 93.2 mg/m²，板材外观颜色变蓝，略有发花(蓝、紫两色)，膜重明显上涨，取样测槽液中锆的浓度下降至 79.3 mg/L，下降 15.4 mg/L，然后对处理后的冷轧板进行表面元素分析，皮膜元素中 Zr 的含量成倍增加，板材外观及处理后的元素分析如表 3 所列。

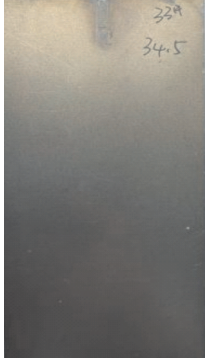
表 3 板材处理后外观及元素分析

板材外观	元素	含量/%
	Al	0.050 1
	Si	0.053 0
	S	0.055 2
	K	0.178 0
	Cr	0.033 7
	Mn	0.226 0
	Fe	99.200 0
	Ni	0.033 1
	Cu	0.047 5
	Zr	0.122 0

3.5 氟离子对板材的影响

在单纯的氟锆酸体系中，锆浓度为 96.5 mg/L，加入氟离子测试总氟约 346.71 mg/L，其中包含氟锆酸中的氟离子浓度为 193.29 mg/L，同样的条件下处理 5 块冷轧板，板材表面锆的沉积量平均为 29.01 mg/m²，板材外观颜色为金黄色，不发花，取样测槽液中锆的浓度下降至 94.7 mg/L，下降 1.8 mg/L，然后对处理后的冷轧板进行表面元素分析，皮膜元素中 Zr 的含量略有增加，板材外观及处理后的元素分析如表 5 所列。

表 5 板材处理后外观及元素分析

板材外观	元素	含量/%
	Al	0.060 2
	Si	0.047 8
	P	0.030 2
	S	0.063 3
	K	0.160 0
	Cr	0.042 2
	Mn	0.248 0
	Fe	99.300 0
	Ni	0.040 8
	Zr	0.030 7

3.6 铜离子对板材的影响

在单纯的氟锆酸体系中, 锆浓度为 81.2 mg/L, 加入铜离子约 1.43 mg/L, 同样的条件下处理 5 块冷轧板, 板材表面锆的沉积量平均为 53.5 mg/m², 板材外观成膜发花, 板材表面大量蓝色点, 犹如水滴迸溅的状态, 取样测槽液中锆的浓度下降至 71.5 mg/L, 下降 9.7 mg/L, 槽液中铜离子浓度下降约 0.47 mg/L, 然后对处理后的冷轧板进行表面元素分析, 皮膜元素中 Cu 的含量略有增加, 板材外观及处理后的元素分析如表 6 所列。


表 6 板材处理后外观及元素分析

板材外观	元素	含量/%
	Al	0.083 5
	Si	0.061 0
	P	0.023 1
	S	0.071 2
	Cl	0.003 0
	K	0.156 0
	Ca	0.008 1
	Cr	0.055 1
	Mn	0.220 0
	Fe	99.200 0
	Cu	0.057 7
	Zr	0.072 6

3.7 硅烷对板材的影响

在单纯的氟锆酸体系中, 锆浓度为 101.5 mg/L, 加入硅烷测试硅离子的浓度为 12.06 mg/L, 同样的条件下处理 5 块冷轧板, 板材表面锆的沉积量平均为 46.8 mg/m², 板材外观无色至淡黄色, 不发花, 取样测槽液中锆的浓度下降至 86.6 mg/L, 下降 14.9 mg/L, 然后对处理后的冷轧板进行表面元素分析, 板材表面 Si 含量明显上升, 板材外观及处理后的元素分析如表 7 所列。

表 7 板材处理后外观及元素分析

板材外观	元素	含量/%
	Al	0.061 1
	Si	0.153 0
	P	0.020 4
	S	0.055 3
	K	0.277 0
	Cr	0.030 4
	Mn	0.220 0
	Fe	99.100 0
	Zr	0.061 6

4 结语

在槽液中只有氟锆酸的基础上, 向槽液中添加锌离子, 与对照组相比, 锆沉积量翻倍上涨, 皮膜成分中增多了 Zn 元素, 皮膜不发花, 膜重在 80~90 mg/m² 之间, 锆浓度下降约 11 mg/L, 说明锌离子参与成膜, 并起到促进剂的作用, 促进锆在板材表面的沉积。

在槽液中只有氟锆酸的基础上, 向槽液中添加硝酸根离子, 锆沉积膜量在 90~110 mg/m², 板材外观颜色变蓝, 略有发花(蓝、紫两色), 膜重明显上涨, 说明硝酸根离子促进锆在板材表面的沉积。

在槽液中只有氟锆酸的基础上, 向槽液中添加镁离子, 与对照组相比, 板材表面锆沉积量没有明显变化, 略微降低, 发花, 槽液中镁离子浓度下降约 0.5 mg/L, 但板材皮膜中没有发现镁元素, 推测是试验过程中的带液使镁离子有所消耗。

在槽液中只有氟锆酸的基础上, 向槽液中添加氟离子, 上膜量在 25~35 mg/m², 颜色为金黄色, 不发花(个别板材局部有轻微发花), 说明氟离子可以改善板材外观表面状态区域均匀。

在槽液中只有氟锆酸的基础上, 向槽液中添加铜离子, 锆沉积量在 40~60 mg/m², 膜发花, 表面有过腐蚀点, 皮膜中铜元素增多, 槽液中铜离子浓度下降约 0.47 mg/L, 说明铜元素参与成膜, 但成膜不均匀, 基本成点状分布在板材表面。

在槽液中只有氟锆酸的基础上, 向槽液中添加硅烷, 锆沉积量在 40~60 mg/m², 无色至淡黄色, 不发花, 板材表面硅含量明显上升, 说明硅参与成膜, 同时也改善了板材表面状态。

参考文献:

- [1] 殷坤, 徐腊平, 邹刚, 等. 汽车涂装前处理磷化结晶粗厚缺陷研究[J]. 涂料工业, 2020(9): 6-13.
- [2] 龙袁, 邹英, 郝玉林, 等. 热基铝镁钢板的磷化前处理和电泳性能研究[J]. 材料保护, 2023(3): 166-173.
- [3] 禚明妮, 黄超群. 汽车涂装车间两种板材混线前处理磷化膜外观缺陷问题的解决[J]. 电镀与涂饰, 2023(6): 47-51.
- [4] 贾永红, 刘立飞, 许能才, 等. 浅谈前处理关键工序功能及控制要点[J]. 现代涂料与涂装, 2024(2): 50-51.
- [5] 刘慧, 王春霞, 郭浩男. 促进剂对锌镍系磷化膜表面形貌及耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 2024(1): 28-33.
- [6] 周杰, 成亚君. 薄膜前处理技术在汽车涂装中的应用[J]. 涂料工业, 2021(12): 5-8.
- [7] 蒋智慧, 马迪卓, 赵艳亮. 汽车用车身材料不同油漆前处理微观结构及防腐能力[J]. 电镀与涂饰, 2022(10): 718-722.
- [8] 代诗环, 王鹏, 郭常臻, 等. 汽车涂装前(下转第 13 页)