

汽车铸铁件的涂层与涂装(II)

刘仁新

(东风(十堰)老科协科技发展有限公司,湖北 十堰 442001)

中图分类号:TQ639 文献标识码:A 文章编号:1007-9548(2008)07-0055-04

Coatings for Iron Castings of Automobiles (II)

LIU Ren-xin

(2)协助某汽车零部件厂做轿车铸铁件涂层
轿车铸铁件涂装工艺如下。

表面处理:溶剂清洗→水洗→酸洗→水洗→水洗
→中和→水洗→表调→磷化→水洗→净水洗→净水+
GA 涂料缓蚀剂钝化处理→自干

涂料品种:环氧防腐漆,其中加入 1.5% 的 GA 涂
料缓蚀剂。

施工工艺:浸涂,黏度为 28 s,浸 2 次,中间闪蒸 15
min,工件第 2 次浸涂倒置进行。160 °C 下烘烤 30 min,
干膜厚度为 60~90 μm。

性能检测结果见表 6。

表 6 环氧防腐漆在铸件上涂装的耐盐雾性能检测

检验标准及项目	检测结果		照片
	铸铁件:A18-2912110	A18-2912212	
厚度 Q/DFLCM5427	68~85 μm	60~90 μm	
盐雾 Q/DFCM5463	144 h 漆膜沿 叉单侧扩蚀	< 2 mm(实际 扩蚀仅 0.5 mm)	图 12
附着力 Q/DFLCM5447	1 级	1 级	

注:其试样继续做 301 h 盐雾试验,扩蚀 < 2 mm;板面无泡、无锈。

(3)用普通的铁红醇酸底漆在铸件上做对比试验

零件:车架总成上的小滑板,按 ASTM B117-92
进行中性盐雾试验。

试验一:工件用二甲苯脱脂,浸涂底漆、黏度 20 s,
105 °C 下烘 30 min,膜厚为 16~20 μm。24 h 耐盐雾试
验结果:沿叉单侧腐蚀宽度 10 mm,板面锈蚀、无泡(见图
13)。

试验二:C06-1 铁红醇酸底漆加 1% 的 SA 涂料
缓蚀剂,工件用二甲苯脱脂,硫酸除锈、除碳、中温磷化
处理,黏度 20 s,140 °C 烘干 50 min。360 h 耐盐雾试验
结果:沿叉单侧腐蚀宽度为 0.5 mm。板面无泡、无锈

(见图 14)。

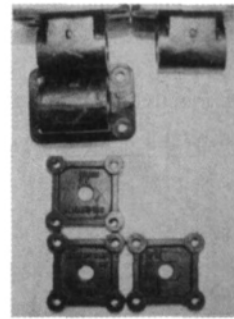


图 12 环氧防腐漆在铸铁件上耐盐雾 144 h 状况

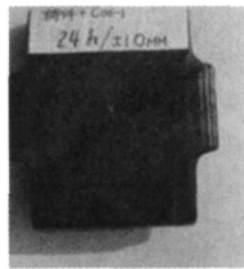


图 13 铁红底漆在铸件上
耐盐雾 24 h 状况



图 14 铁红底漆加 1% SA
涂料缓蚀剂在铸铁
件上 360 h 状况

通过以上 3 个实例,可以得到一个结论,即铸件涂
装质量关键有 3 个因素:①仔细全面地清理铸铁件表
面;②强化磷化处理,采用净化水、表调、钝化技术;③
涂料中加入新的助剂——GA、SA 涂料缓蚀剂。

8 涂料缓蚀机理探讨

作为涂料缓蚀剂,文献[8]和[11]均有报道,品种
多种多样,本章节就 GA、SA 涂料缓蚀剂做一个综合性
探讨和研究。

(1)首先论证一下电化学腐蚀过程中阳极和阴极电
位与腐蚀电流的关系^[13],这种关系称为极化特性。

设:电流未流动时电位为 E_a°, E_c° , 电流流动(电化学腐蚀进行)的电位为 E_a, E_c , 则极化 η 可表达为:

$$\text{阳极: } E_a = E_a^\circ + \eta_a \quad (1)$$

$$\text{阴极: } E_c = E_c^\circ - \eta_c \quad (2)$$

一般在化学反应进行时,必然有一个相反方向进行的反应阻力,在电化学反应时,作为动力的二极间的电位差 $(E_c - E_a)$ 与无电流流动时 $(E_c^\circ - E_a^\circ)$ 相比较,只表现为极化的量 $(\eta_a + \eta_c)$ 。

电化学腐蚀产生时,两极间的反应速率相等,其电位为 E_{corr} , 在其中必定有稳定的腐蚀电流 I_{corr} 流过。 I_{corr} 主要受阳极的极化作用控制,称阳极控制,受阴极的极化控制称为阴极控制,二者影响差别不大时称混合控制。像带有涂层的金属两极间存在高阻,则称电阻控制。从这些概念出发,就可导出以下公式:

$$\begin{aligned} I_{\text{corr}} &= (E_c - E_a) / R \\ &= [(E_c^\circ - \eta_c) - (E_a^\circ + \eta_a)] / R \\ &= [(E_c^\circ - E_a^\circ) - (\eta_c + \eta_a)] / R \quad (3) \end{aligned}$$

防腐蚀这一过程如果以电化学形式来表示的话,就是 I_{corr} 的降低,也就是:①减少驱动力 $(E_c^\circ - E_a^\circ)$, 增加热力学稳定性,除去反应物质,即工件表面清洗干净,减少电解质,隔离氧气、氧化物,防止酸性物质入侵;②增大两极间的电阻 R , 即在涂料中加入电阻大的颜料、填料,树脂活性基团反应交联完全;③增大阳极极化 (η_a) , 即在涂料树脂中引入阳极极性基团——涂料缓蚀剂具有该功能;④增大阴极极化 (η_c) , 即磷化处理,在涂料树脂中引入阴极极性基团——涂料缓蚀剂具有该功能。加入具阴极保护作用的颜料,如磷酸锌、聚合磷酸铝等。

GA、SA 涂料缓蚀剂均有以上功能。

(2) GA 水溶液的极化曲线。图 15 给出了 GA 涂料缓蚀剂饱和溶液对 Armco 铁的极化曲线,同时也得到了电动力学参数。

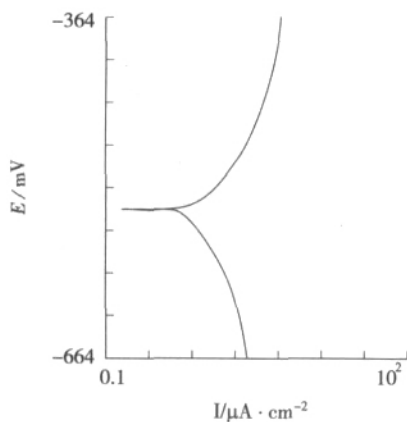


图15 GA饱和液对Armco铁的极化曲线

从图15可知:①腐蚀电位: $E_{\text{corr}} = -508 \text{ mV}$; ②腐蚀电流: $I_{\text{corr}} = 120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; ③极化阻力: $R_p = 180 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

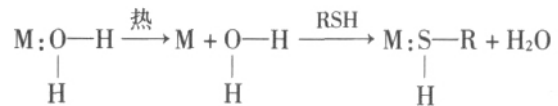
试验表明:GA 涂料缓蚀剂对阴、阳极的极化有显著作用。

(3) SA、GA 均含 2 个反应官能团和 1 个强极性基团(当然也可参与反应),在涂料中,可以溶合到成膜物树脂中并参与聚合,进而把强极性基团带到涂膜中,使涂膜具有了极性,这种极性体现在对金属阴、阳极的吸附,在阴、阳极遭到腐蚀时,它产生电极极化作用,从而延缓腐蚀。

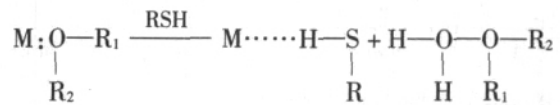
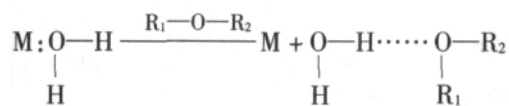
(4) GA 对阴极、阳极反应都有强烈的抑制作用,在金属表面上吸附成膜,GA 是一种混合型缓蚀剂。

(5) SA 分子中极性基团为 $-\text{SH}$, $-\text{SH}$ 难以向金属提供电子对,它本身不发生分子缔合,也说明其供电子能力差。但是它可通过提供质子对金属表面进行化学吸附:即硫醇中硫原子供电子能力弱,但是在酸性电解质中它吸引氢原子后,致使硫分子像带正电荷的质子一样[铷离子 $(\text{RSH}_2)^+$] 吸附在金属表面多电子阴极区,金属表面仿佛带正电一样,反而阻止溶液中氢离子的接近,提高了氢离子放电的活化能,阻止延缓了腐蚀。

(6) SA 分子通过以下途径可以将金属表面上的水排走(M 代表金属)。



(7)含氧、氮的醇、醚也是质子接收体。

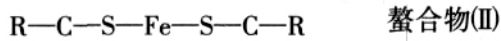
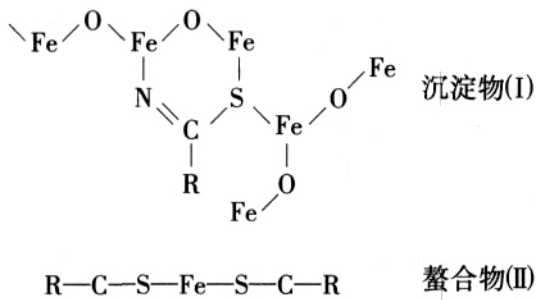


常温下含硫化合物难以在金属表面上吸附,在加热情况下一旦被金属吸附就形成牢固的覆盖层,这种吸附是多分子层的。

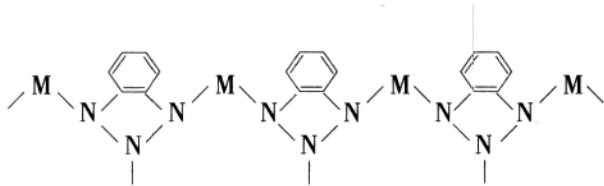
(8) SA 溶于醇类,难溶于水,但是在水中只要有 $(1.0 \sim 2.0) \times 10^{-6}$ 的浓度,它就能有效抑制腐蚀的发生。它在水中的 pH 从 14 到 6 不断下降。pH 为 6 时几乎不溶解,此时缓蚀效果最差。

(9) SA 涂料缓蚀剂可以和金属(Fe、Cu)等生成沉淀型化合物或生成螯合物, $\text{Cu}(\text{SR})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{SR})_2$ 覆盖在金属表面上,它们溶解度极低,成为金属与腐蚀环境

的物理屏障。



(10)含氮化合物由于有2个或2个以上的极性基团,当与金属离子结合时,就能形成稳定的五元环、六元环螯合物,这种螯合物稳定、质密,缓蚀效果好。如苯并三氮唑与铁的螯合物:膜厚5 μm,性质稳定,340℃不分解,缓蚀效果好。



式中, M为Cu或Fe

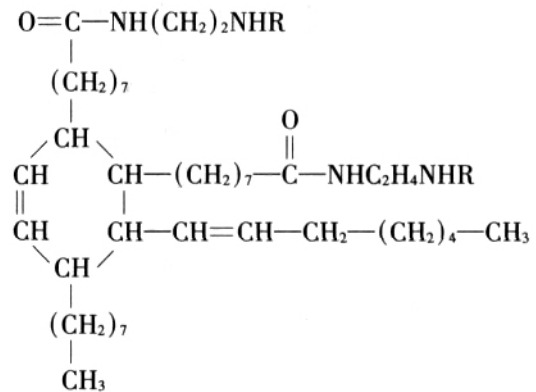
(11)化学吸附类型的缓蚀剂在金属表面成膜过程中,往往伴随着电子转移或共用电子对。如金属铁外层电子结构是3d⁶4s²,3d轨道仅有6个电子,再填4个电子才能达到全充满,它有得到电子的趋势。若缓蚀剂具有可提供电子的基团,其电子就可填入Fe的3d空轨道;或者说缓蚀剂分子可以吸附在金属表面,在金属和介质之间形成一层吸附膜。含氮的化合物就属于这类型缓蚀剂,其中氮原子上有孤对电子对,可以向Fe的3d轨道提供电子,因而氮原子就成了吸附活性中心。因此,含氮的有机化合物及其它的化学吸附性缓蚀剂,其缓蚀效果的优劣与提供电子能力的大小有关。提供电子的能力越强,成膜可能性越大,成膜越牢,缓蚀效果就越好。

(12)SA、GA分子主链上连接的非极性基团对极性基团吸附作用的影响也是很大的。一般缓蚀极性基团吸附(物理的或化学的)在金属表面,而非极性基团则远离金属表面作定向排布,在金属外形成一层疏水性保护膜,这层膜对金属离子向外扩散、腐蚀电解质和水分向金属表面的渗透,都成为屏障。

非极性基团对缓蚀基团缓蚀作用的影响有以下一般规律:烷基长分子>烷基短分子;环状烷基>伯基>仲基;苯基>环状烷基;苯环上取代基是甲基(-CH₃)>邻位>对位>间位>无取代基。

(13)协同效应。2种或2种以上的缓蚀剂混合使用时,提高缓蚀效果的现象称为缓蚀剂的协同效应。

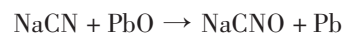
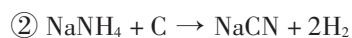
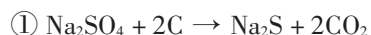
本文中第二实例,环氧聚酰胺防腐漆中加入GA涂料缓蚀剂,其实聚酰胺也是一种含氮的多官能团缓蚀剂,只是吸附极性差一些。它与环氧树脂能反应交联,在GA涂料缓蚀剂的协同作用下(见下式),其涂膜的耐蚀性优异。



SA中含2个-COOH基团,参与树脂聚合一般在180℃烘干30min,存在能耗高的缺陷,美中不足,如果使用聚酰胺来加强树脂的交联作用,涂膜的干燥时间和温度可降到150~160℃/30min。

在涂料使用GA时,希望同时加入碱性颜料。这是因为在受到腐蚀攻击时,碱性颜料可使局部腐蚀环境为碱性,GA本身为碱性,此时最稳定,也最能发挥其缓蚀作用。碱性颜料的防蚀机理还有2条:①与水生成的胶体物有防蚀作用;②与植物油脂脂肪酸生成的金属皂具有防蚀性。这相当于1+2>3,这就是协同效应。

(14)碳是铸铁涂装质量的大敌除去很难,下述方法可除去部分碳。



④铸铁表面用硝酸处理,铸铁表面含碳量仍旧如故。以上措施理论上可行,实际上收效甚微,真做起来对环境的污染会引起很大的问题。

(15)SA、GA分子结构中有烷基、苯基,它们是疏水基团,对水的电迁和扩散有阻碍作用,可提高GA和SA的防腐性。

(16)SA分子中存在大π键,电离能和极化率都比较大,故范德华力就大,易在铁上产生物理吸附,而后继的化学吸附可借助π络合物的形成而实现。温度高有利于表面络合物生成。

(17)GA、SA具防腐蚀功能,可防止霉菌在涂层上生长,在低浓度下(0.01%~0.10%)效果显著。涂层受细菌破坏常常是不明显的,事实上,在称为“老化”的现象中,许多是由于微生物的作用,一旦保护涂层受到侵

蚀、氧化和其它化学腐蚀行为将使破坏急剧扩大。

9 结语

铸铁件涂装质量的主要障碍是其化学成分中的碳、硅、磷占首位。

铸铁件的涂装标准要尽快制定。目前有参数依据,有实践依据。新标准的颁布无疑会促进铸铁件涂装、涂料、工艺技术的研究和提高。

铸铁中“晶相碳”难以除去。铸铁件在成型过程中形成的表面杂质的成分复杂,要认真对待,抛丸、溶剂洗、酸洗、表调、磷化、钝化等手段应有针对性使用。

铸铁件适合中温磷化处理。提高总酸、游离酸浓度和处理时间(10 min)进行表调有利磷化膜晶格扩大、细密、覆盖率提高。

铸件涂层的厚度应定格在以下范围,这是最低要求:

涂层厚度 = 铸铁件表面不平度 + 30 ~ 40 μm 的涂层厚度

为了达到铸铁件涂层厚度,往往一次施工是不行的。可以采用“湿碰湿”的施工方案。无论是喷涂、浸涂,喷(浸)一道漆后,在空气中闪蒸10~15 min后再喷(浸)一道漆,闪蒸10~15 min后再去烘干。这样施工既省了一道烘干过程,又增强了二道漆之间的附着力。当然采用高压无空气喷涂也是最好的方法。

一般的涂料用于铸铁件,耐蚀性较差,要提高铸件涂膜耐蚀性采用新型涂料助剂——涂料缓蚀剂是可行的技术路线。

铸铁件涂层的耐蚀性不取决于涂膜厚度的无限增大(200~300 μm),而是取决于涂膜的组成、组成涂膜树脂的分子结构、结构中极性基团的电化学反应及电化学反应的持久性。

本文介绍的GA、SA涂料缓蚀剂应用在铸铁件涂膜中有很好的耐腐蚀作用。耐盐雾可超过250 h,其扩蚀小于2 mm,板面无泡、无锈。

适合于铸铁件的漆基应是交联性的树脂;如氨基环氧、环氧聚酰胺、氨基醇酸等。

参考文献:

[1] JB/Z111-86,机械工业部标准《汽车油漆涂层》。
[2] EQY-2-95,东风载货汽车涂层标准《油漆涂层》。
[3] 刘春琴.汽车零部件粉末涂装的开发研究及应用[C].中国汽车工程学会制造专业分会涂装专业委员会,1997年汽车涂装技术交流会论文集。
[4] B15-5220,神龙公司标准《金属机械零件上的油漆涂层》。
[5] 乐俊西.意大利涂装工程概况[J].腐蚀与防护,1991,12(1):41。

[6] 马小莉,刘思良.英口Drysys公司磷化板与我室磷化板质量对比。
[7] 郭大成,李光瑾.灰铸铁中温磷化膜的形态研究[J].防腐包装,1984,4。
[8] 郭雅弧,等.缓蚀剂及其应用[M].华中工学院出版社。
[9] 化学工业部科学技术情报研究所.工业化学助剂品种大全-缓蚀剂。
[10] 刘仁新.涂装用磷化膜后处理新工艺研究[J].涂料工业,1996,3。
[11] 佐藤靖.防锈、防蚀、涂装技术[M].北京:化学工业出版社。
[12] 张敬畅,曹维良,王维新.某些含氮化合物缓蚀作用的量子化学研究[J].中国腐蚀与防护学报,1986,6(3):217。

收稿日期:2007-11-07

(上接第54页)多,但是都没有形成实力雄厚的大集团、大公司,因此没有持续的前沿技术发展追求和足够的财力去应用新技术和新工艺。

(5)国内各汽车和塑料件厂家对应用水性化涂料技术及工艺的产品质量控制缺乏经验,存在担心的心理,这也阻碍了水性化涂料技术及工艺在国内的应用。

6.2 解决的措施

(1)国家加大力度倡导清洁生产,尽快颁布实施严格的环保法规。

(2)汽车企业或塑料件生产企业应转变观念,积极研究应用新工艺和新技术,实行节能、环保和高质量的可持续发展战略以实现企业的可持续发展。

(3)涂料生产厂家和涂料技术工作者继续努力拓宽塑料件用水性涂料的施工窗口,适应塑料件用水性涂料在运输、贮存、调漆、搅拌、喷涂、烘干等方面特殊的要求,以使水性涂料得以广泛应用并保护生存环境。

7 结语

综合来讲,塑料件用水性涂料与传统溶剂型涂料相比虽然在安全、挥发性有机溶剂的排放上有很大优势,但其施工窗口窄,在运输、贮存、调漆、搅拌、喷涂、烘干等环节都有特殊的要求,尤其是对喷涂环境的温湿度、预烘干的严格要求将会增加许多投资和运行成本,目前世界上还没有得到广泛应用。不过减少工业生产废弃物排放,减少工业生产的能源消耗已经是大势所趋,虽然水性涂料存在上述不足,但是瑕不掩瑜,水性涂料的使用只是时间问题,所以应关注水性涂料的应用情况,为将来水性涂料的应用做好技术准备。

收稿日期:2008-05-28