

缓蚀剂在阳极电泳涂装中的应用^①

蔡长寿* 苏方腾 刘碧环 温国谋 郭景东

(中国科学院福建物构所二部, 厦门 361012)

刘仁新 田伟东

(第二汽车制造厂, 十堰 442041)

摘要 在电泳涂装工艺中使用缓蚀剂, 可提高阳极电泳涂层的防腐蚀性。实验表明, 沥青电泳漆与缓蚀剂的电泳共沉积涂层对基底金属具有较高的防护性能。探讨了共沉积涂层中缓蚀剂的缓蚀机理。

关键词 电泳涂装, 缓蚀剂, 有机涂层, 腐蚀

电泳涂装是一种利用电化学原理的涂装技术, 涂装容易且可控, 已广泛应用于汽车和电器制品^[1]。阳极(阴离子)电泳涂装工艺具有设备简单和电泳漆溶液的使用周期长等优点, 但防锈性低于阴极(阳离子)电泳涂层。本文研究缓蚀剂对电泳涂装参数的影响, 测定电泳漆液与缓蚀剂电泳共沉积涂层对基底金属防腐性能的作用, 寻找适用于电泳涂装的缓蚀剂。

1 实验方法

电泳漆溶液由沥青电泳原漆、蒸馏水和缓蚀剂混合组成。在电泳漆溶液中缓蚀剂含量为漆液固体份的百分之五。无机缓蚀剂为化学纯试剂, 有机缓蚀剂为工业品。用电光260型电导电极(镀铂黑)测量电泳漆溶液的电导。

研究电极(阳极)为冷轧A₃钢(10 cm×6 cm×1.5 mm), 与电泳漆溶液相接触的面积为80 cm²(40×2 cm²)。两块铜板作为阴极, 分别朝向阳极的两面。在恒电压下形成电泳涂层, 并以记录式电流表记录电流。A₃钢试样以丙酮除油, 称重。经电泳涂装2 min, 取出以自来水和蒸馏水冲洗, 放入烘箱内烘干(180 ℃)0.5 h。为测定涂层的防护性能, 将样品于3%NaCl溶液中浸泡一定时间。经除去有机涂层, 在含乌洛托品酸洗液中除锈, 水洗, 吹干, 在干燥器内放置一天后称重。为减少金属在酸溶液中溶解而引起的失重误差, 同时测量了光亮A₃钢试样在酸洗溶液中的失重。测得涂层内缓蚀剂的缓蚀效率均为三次实验的平均值。

2 实验结果与讨论

2.1 无机缓蚀剂对电泳涂装的影响

磷酸锌、钼酸锌和铬酸锌等是常用的缓蚀剂。在电泳漆溶液中添加上述锌盐, 电泳过程中,

① 本文1994-09-23收到; 福建省自然科学基金、腐蚀科学国家重点实验室和第二汽车制造厂资助项目

伴随着聚合物离子转化为聚合物的过程,金属表面形成了聚合物与缓蚀剂的共沉积涂层。

图1为在恒电压下,冷轧A₃钢于含两种锌盐(ZnMoO₄或ZnCrO₄)的电泳漆溶液中进行电泳涂装,其电泳电流随时间的变化。图中两曲线的初始电流均迅速达到最大值,如ZnMoO₄约1 100 mA(电流密度为13 mA/cm²),但随后的变化互有不同,曲线1趋于稳定值,曲线2则反转上升。

表1为沥青电泳漆与缓蚀剂形成共沉积涂层的有关电化学参数。含有磷酸锌缓蚀剂的沥青电泳涂层较厚,表面较光滑;含钼酸锌的表面不均匀;含铬酸锌的电泳涂层非常疏松。

实验中观察到,沥青电泳漆与铬酸锌的共沉积过程中,多孔疏松涂层的形成是与电泳电流的再增大(图1曲线2)同步发生的。经测定,磷酸锌、钼酸锌和铬酸锌三种缓蚀剂在纯水溶液中的电导分别为 $15.6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $1.22 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $2.20 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。根据电导值判断,铬酸锌应具有较高的溶解度。在电泳聚合物涂层形成的过程中,膜中铬酸锌的溶解导致膜电导提高、电流增大。而电极表面过量的氧气泡使涂层变得多孔、疏松。因而,在电泳涂装工艺中,缓蚀剂的溶解度是值得慎重考虑的因素。

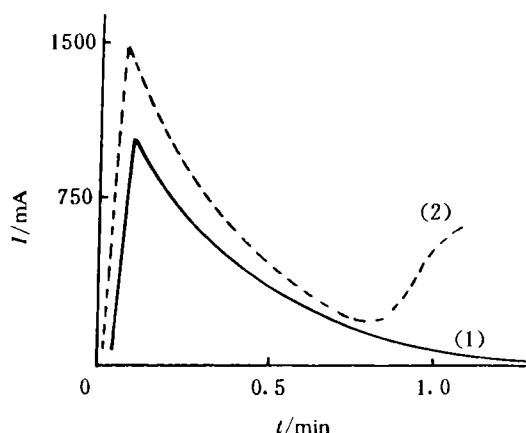


图1 碳钢在电泳漆溶液中的电泳电流随时间变化
溶液添加(1) ZnMoO₄; (2) ZnCrO₄

Fig. 1 Current-time curves of A₃ steel for bituminous electrocoating.

表1 无机缓蚀剂对镀层参数的影响

Tab. 1 Effect of inorganic inhibitors on the electrocoating parameters

缓蚀剂	槽压 (V)	初始电流 (mA)	涂层厚度 (μm)	涂层外观
Zn ₃ (PO ₄) ₂	60	600	20	平滑
ZnMoO ₄	40	1 100	10	不均匀
ZnCrO ₄	40	1 500	5	疏松

2.2 沥青电泳漆与磷酸锌电泳共沉积涂层的防腐蚀性能

将电泳涂装的钢样浸泡于3%NaCl溶液中,3天后清除涂层和铁锈,测量钢样在浸泡前后的重量。从失重数值计算涂层中缓蚀剂的缓蚀效率。以 E_t 表示电泳共沉积涂层对金属的防护性能,其定义为

$$E_t = \frac{\Delta W_0 - \Delta W_1}{\Delta W_0} \times 100\%$$

式中 ΔW 为金属的失重,下标1和0分别表示涂层含和不含缓蚀剂。电泳漆与磷酸锌电泳共沉积涂层显示了明显的防锈作用。其缓蚀效率列于表2。涂层中磷酸锌对碳钢有较高的缓蚀效率(56%),涂装的钢样经盐水浸泡3 d,涂层上仅观察到6个腐蚀锈点,而在不含磷酸锌的涂层上有23个锈点。

图2为电泳涂装的碳钢在3%NaCl溶液中的电化学交流阻抗频谱图。含磷酸锌和不含磷酸锌的沥青电泳漆涂层,其浸泡初期电极等效电阻 R_{pore} 分别为 $5.1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 3.8

$\times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. 浸泡 50 h 后, 铁锈对涂层起了破坏作用, 电极等效电阻各下降到 $4.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $2.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 即含磷酸锌的涂层电阻比不含磷酸锌的高约一个数量级.

表2 电泳漆涂层中磷酸锌的缓蚀效率

Tab. 2 Inhibition efficiency of zinc phosphate in bituminous electrocoating layer

缓蚀剂	钢样失重(mg)	缓蚀效率(%)	锈蚀点数
Non	5.9		2.3
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	2.6	5.6	6

试样于 3 % NaCl 溶液中浸泡三天

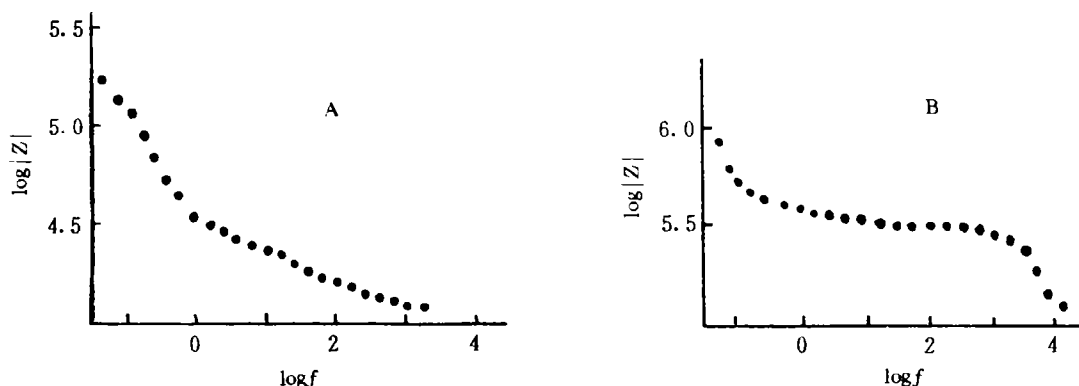


图2 电泳涂装碳钢在3%NaCl溶液中浸泡50 h的交流阻抗频谱图

A) 不含磷酸锌, B) 含磷酸锌涂装

Fig. 2 Bode plots for bituminous electrocoated steel in 3 % NaCl solution after 50 h

在氯化钠溶液中磷酸锌的溶解度仅为 $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 碳钢的极化曲线和失重实验表明, 在这一溶液浓度下磷酸锌并不显示缓蚀能力^[2]. 而在电泳共沉积层中磷酸锌却表现出明显的缓蚀作用. 这可能与涂层下金属的局部腐蚀密切相关. 局部腐蚀发生后阳极区和阴极区的电解液分别呈酸性和碱性. 涂层中磷酸锌与电解液作用后, 不但改变了涂层下溶液的酸、碱度, 也形成了 Zn^{2+} 和 HPO_4^{2-} 这两种强缓蚀性的离子, 从而有效地抑制了涂层下局部腐蚀的发展, 减弱金属表面上涂层的剥离.

2.3 沥青电泳漆与有机缓蚀剂电泳共沉积层的缓蚀性能

在沥青电泳漆电泳涂装实验中分别添加2-硫醇基苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑、二苯胍和N-氧二乙撑-2-苯并噻唑次磺酰胺等四种有机物质. 上述有机物分子中, N或S原子存在未共有的电子对, 可与铁表面上d轨道形成配位键, 在金属表面可能形成保护金属的化学吸附层.

有机缓蚀剂可改善电泳涂层的防腐蚀性能. 表3列出了上述有机物在电泳涂层中对碳钢的缓蚀效率. 其中二苯胍的缓蚀效率最高(43 %); 2-硫醇基苯并噻唑和硫化二苯并噻唑的缓蚀效率次之(分别为20 %和15 %). 但N-氧二乙撑-2-苯并噻唑次磺酰胺并不显示缓蚀效应, 这可能是此有机物极难溶于水, 也极难溶于稀酸和稀碱, 从而在金属表面的阳极区和阴极区上因其浓度极稀, 难对金属起缓蚀作用.

3 结 论

1) 为了得到紧密的沥青电泳漆与缓蚀剂共沉积涂层,在电泳涂装工艺中要选用溶解度适当较低的缓蚀剂。

2) 沥青电泳漆与磷酸锌电泳共沉积涂层对基底金属的防锈性能优于无缓蚀剂电泳涂层的防锈性能。

3) 电泳涂层下金属发生局部腐蚀时,阳极区或阴极区的电解液与缓蚀剂相互作用,降低了电解液的酸、碱度;也生成了强缓蚀性的离子,同时起着对金属的缓蚀作用。

表3 电泳涂层中有机缓蚀剂的缓蚀效率
Tab. 3 Inhibition efficiency of organic inhibitors
in bituminous electrocoating

缓蚀剂	钢样失重(mg)	缓蚀效率(%)
Non	29.82	
乙-硫醇基苯骈噻唑 (2-Mercaptobenzothiazole)	23.83	20.0
二硫化二苯骈噻唑 (Dibenzothiazoyl disulphide)	25.30	15.2
二苯胍 (Diphenylguanidine)	17.11	42.6
N-氧二乙撑-2-苯骈噻唑次磺酰胺 (N-Oxydiethylene-2-benzothiazole)	32.03	-7.4

试样于3 %NaCl 溶液中浸泡 8d

Application of Inhibitor to Improve the Anticorrosion Performance of Electrophoretic Coating

Cai Changshou Su Fangteng Liu Bihuan Wen Guomou Guo Jingdong

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Xiamen, 361012)

Liu Renxin Tian Weidong

(No. 2 Auto Manufactory, Shi Yan 442041)

Abstract To improve the anti-corrosion performance of electrocoating, organic and inorganic inhibitors are applied in an anodic electrophoretic-coating. The results show that the deposition of polymer with zinc phosphate exhibits a high inhibition efficiency. The inhibition mechanism of the inhibitor in electrocoating has been studied.

Key words Electrocoating, Inhibitor, Organic coating, Corrosion

References

- 1 Beck F. Electrodeposition of polymer coatings. *Electrochim. Acta*, 1988, 33(7):839~850
- 2 苏方腾,温国谋,刘碧环等. 磷酸锌在水溶液和有机涂层中的缓蚀行为和缓蚀机理. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11(2):132~138