

磷酸锌系表调相比磷酸钛系表调对车身电泳底漆的提升与生产成本的影响

史开元, 刘苏敏, 陈大杰
(北京奔驰汽车有限公司, 北京 101399)

摘要: 主要对比了磷酸锌与磷酸钛表调对车身电泳底漆的影响。磷酸锌表调能细化磷化晶粒, 减少成膜时间, 对磷化槽液温度要求低, 且寿命长、耐污染。这不仅能提升车身质量和磷化膜性能, 还能节省成本。因此, 磷酸锌表调在汽车涂装中有广泛应用前景。

关键词: 磷化表调; 磷酸锌系表调; 磷化膜质量; 生产成本; 表面调整技术

中图分类号: TQ639 文献标志码: B 文章编号: 1007-9548(2024)12-0041-03

Comparison of Zinc Phosphate Surface Conditioning and Titanium Phosphate Surface Conditioning on the Improvement of E-coat for Car Body and the Impact on Production Costs

SHI Kai-yuan, LIU Su-min, CHEN Da-jie
(Beijing Benz Automotive Co., Ltd., Beijing 101399, China)

Abstract: This article compares the impact of zinc phosphate and titanium phosphate surface conditioning on the E-coat of car bodies. Zinc phosphate surface conditioning can refine phosphating grains, reduce the film-forming time, have lower requirements for phosphating bath temperature, and have a longer lifespan and better resistance to pollution. This not only improves the quality of the car body and the performance of the phosphating film, but also saves production costs. Therefore, zinc phosphate surface conditioning has broad application prospects in automotive painting.

Key words: phosphating surface conditioning; zinc phosphate-based surface conditioning; phosphating film quality; production costs; surface adjustment technology

0 引言

前处理磷化技术作为现代汽车涂装获得耐久及防腐性能的必要工序之一, 其原理是利用磷酸解离反应在车身金属板材上析出磷酸金属盐, 形成磷化膜。实际生产中该工序包括脱脂、脱脂后水洗、表面调整、磷化、磷化后水洗等步骤。这其中的表面调整步骤简称为表调, 事实上它是生成致密磷化膜结晶的最关键步骤^[1], 目前在生产中大部分都采取将经脱脂处理后的车身全

部浸入到表面调整液中实现, 表面调整液的主要化学成分是磷酸胶体状溶液, 该磷酸溶液微粒较高时能保证磷酸盐能够完全吸附固定在金属板材表面, 形成稳定并且数量众多的晶核, 这样将能够有效地限制后续磷化膜成形过程中磷酸盐大晶体核的形成^[2], 促使磷化膜更加精细和致密, 并有效提高成膜性, 减少磷化成膜时间。

长期以来, 前处理磷化表调都使用固体钛系磷酸盐, 在实际生产使用过程中发现以下几点需要改进: 1) 磷化晶粒尺寸较大, 仍有继续细化空间; 2) 对磷化槽液温度要求高, 一般在 50 °C 以上, 这时磷化槽液酸雾挥发较多, 会对新形成的磷化膜质量产生影响; 3) 对脱

收稿日期: 2024-03-16

作者简介: 史开元(1995—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事汽车前处理电泳工作。E-mail: shikaiyuan@aliyun.com。

脂后水洗工序的降温效果要求高,如果水洗后车身温度为 40~45 ℃,固体钛系表调容易失效;4)使用寿命较短,不耐脱脂剂污染,实际生产中粉末钛系表调每周需要更新表调槽液;5)当车身铝板比例较多(>30%)时,产生磷化渣太多会影响后续电泳车身质量,并且过多的磷化渣会造成压渣机堵塞等设备问题;6)固体粉末状的表调药剂,生产现场加料需要预混合,会产生粉末污染及预混合不彻底导致磷化膜发花等质量问题。

因此,在保证车身的防腐蚀性能及车身电泳涂层附着力达标等相关质量标准下,需要一种更加高效节能、对实际生产条件要求更稳定、使用过程更方便环保的表调产品来解决以上传统固体钛系表调的痛点问题。

1 表调反应技术原理及液体表调的技术优势

在实际生产中,前处理磷化工序之前的传统表面调整液表调反应过程为:胶体磷酸氧钛四钠($\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2$)以微粒形式吸附固定在脱脂处理后的金属基材表面,磷酸氧钛四钠的化合物水解为带负电并具有高活性的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$,并且在周围微极化区域形成晶核,为下一步的磷化膜成膜做好准备^[3]。

在这个反应过程中,胶体磷酸钛的尺寸较大(>100 nm),易沉淀,且副产物会造成表调液体中电导率上升,发生失效。针对这个缺陷,我们采用液体表调来改善。液体表调采用磷酸锌作为主要活性成分,其分子颗粒尺寸较小(<100 nm),更加稳定,并且与传统固体表调相比,液体表调没有引入其他不同于磷化体系的杂质离子,使得槽液寿命显著延长,不易失效。

与传统固体表调相比,液体表调具有以下优势:

- 1)细化磷化结晶,晶粒的尺寸降低,提高磷化膜质量;
- 2)更强的活性,有助于降低磷化处理温度;
- 3)更高的槽液稳定性和抗污染能力,大幅提高了槽液寿命,降低换槽频率,从而降低现场水耗量及相应的维护成本^[4];
- 4)提高前处理磷化处理铝板的能力,减少磷化渣的产出^[5];
- 5)液体形式可直接使用泵抽取,无需传统粉剂产品的预混工序,避免现场粉尘污染及预混不彻底的问题。

2 磷酸锌系液体表调样板制作及试验验证

2.1 试验过程

在正式生产切换之前需要进行试验挂板验证,选择随试验车身挂板以模拟最真实的车身条件,在试验开始时调整相关关键工位参数见表 1,磷化与电泳标准板均包含铝板及镀锌板。

2.2 试验结果

2.2.1 磷酸锌系液体表调磷化晶粒电镜结果

试验磷化成膜铝板磷化晶粒 SEM 结果见图 1。

由图 1 可知,铝板平均磷化晶粒尺寸 5~9 μm (标准 2~10 μm),最大晶粒尺寸 12 μm (标准 <15 μm),该

结果相比固体磷酸钛系表调晶粒尺寸更小,结构更加致密。

试验磷化成膜镀锌板磷化晶粒 SEM 结果见图 2。

表 1 前处理表调切换关键工位试验参数

工位	项目	工艺范围	试验数值
脱脂	游离碱/pt	5.8~11.0	7.1
	总碱/pt	7~20	12.2
	pH	9.5~11.5	11.0
	表面活性剂含量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.5~5.0	3.3
	油含量/mL	≤ 0.2	0.1
脱脂后	pH	≤ 9.5	7.7
水洗	电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	<2 500	135.5
表调	pH	8.5~10.5	9.2
	电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	200~3 000	332.8
磷化	总酸/pt	20~27	22.1
	游离酸/pt	0.6~1.3	0.9
	游离氟/ $\times 10^{-6}$	100~160	133.0
	促进剂/mL	1.0~3.5	3.1
	Zn 含量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.9~1.8	1.2

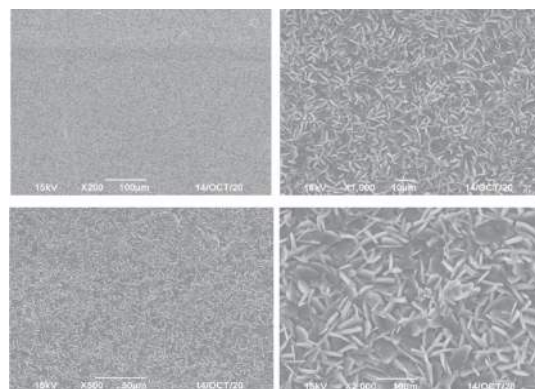


图 1 铝板磷化膜晶粒 SEM 结果

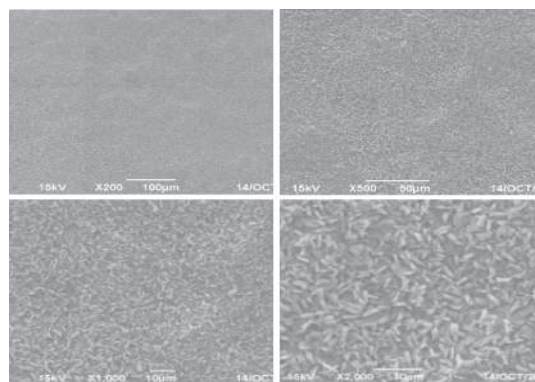


图 2 镀锌板磷化膜晶粒 SEM 结果

由图 2 可知,镀锌板平均磷化晶粒尺寸 2~4 μm (标准 2~10 μm),最大晶粒尺寸 5 μm (标准 <15 μm)。

与铝板类似，该结果相比固体磷酸钛系表调晶粒尺寸更小，结构更加致密。

2.2.2 CASS 腐蚀试验结果

针对铝板进行划线 240 h CASS 最大平均单边扩蚀试验，验证铝板防腐蚀能力，试验结果见表 2。

表 2 CASS 试验测试结果

样品编号	测试结果/mm	备注
CASS 测试板 1	1.4	试验方法:ISO 9227:2017 试验标准:刻蚀<2 mm
CASS 测试板 2	1.6	
CASS 测试板 3	1.6	

经过 240 h 盐雾循环腐蚀,3 块 CASS 测试板结果合格。

3 表调切换及效益

3.1 车身质量提升

3.1.1 磷化晶粒尺寸

通过更换表调剂,改善了车身磷化晶粒,特别是铝板有大幅度改善,从原来的 13 μm(图 3)降低到 5 μm(图 4)左右。同样在 10 μm 比例尺度下,可以看到液体锌系表调的磷化晶粒尺寸更小,结构更加致密,这能显著增强电泳车身底漆性能,增加抗腐蚀能力。

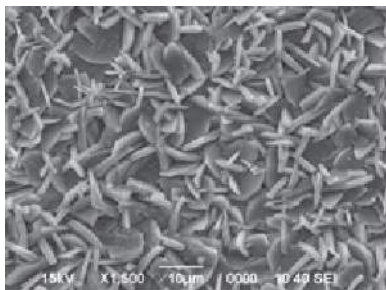


图 3 固体钛系表调磷化晶粒

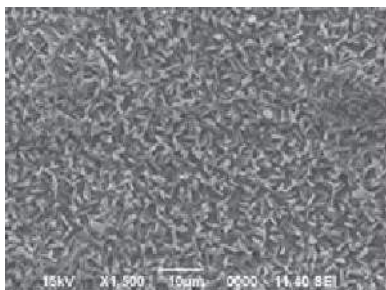


图 4 液体锌系表调磷化晶粒

3.1.2 磷化渣产量

以表 3 白车身板材比例为例,经计算液体表调能够降低磷化渣产量 18%。

按照某汽车厂喷漆车间年产 20 万辆,铝板使用液

体表调比固体表调减少磷化产渣量 3 g/m²,镀锌板减少磷化产渣量 0.2 g/m²,磷化车身面积 100 m²/车,镀锌板铝板比例 8:2 左右,实现全年磷化渣减少 15.2 t,节约磷化渣处理费用 6 万元/a。

表 3 白车身板材与磷化渣产量计算关系

白车身 板材	比例 /%	理论产渣量 (磷化膜重: 磷化渣)	固体表 调膜重/ (g·m ⁻²)	液体表 调膜重/ (g·m ⁻²)	100 m ² 涂装面积/g	
					固体 表调	液体 表调
冷轧板	12.2	1:1	2.5	1.75	30.5	21.35
镀锌板	79.5	2:1	4.0	3.60	159.0	143.10
铝板	8.3	1:4	2.5	1.75	83.0	58.10
总计 产渣量					272.5	222.55

3.2 经济效益提升

3.2.1 能源节约

使用固体表调,磷化温度约 50 ℃,按照某汽车厂喷漆车间年产 20 万辆计算,磷化升温全年需要天然气 288 000 m³,在更换为液体表调后,磷化槽液温度降低至 44 ℃,计算需要天然气 233 887 m³,节省 54 113 m³,预期节省开支 20 万元/a。

3.2.2 水资源节约

使用固体表调,按照某汽车厂喷漆车间年产 20 万辆,正常生产每周需要排槽配槽一次,处理废水 90 t/周,生产新配槽用 DI 水 90 t/周,生产中溢流 1.5 t/h;使用液体表调,生产中需要每 2 个月配槽 1 次,生产中溢流可减少至 0.5 t/h,全年可节约表调污水处理费用 99 000 元,节省 DI 水费用 121 680 元,合计节约水费用 22 万元/a。

3.2.3 生产用料成本降低

使用固体表调单车耗量 0.08 kg,约 50 元/kg,改用液体表调后单车耗量 0.02 kg,约 110 元/kg,年产量 20 万辆,可节约生产物料 36 万元/a。

综上所述,以年产量 20 万台的喷漆车间为例,从固体表调切换为液体表调后,每年可节约生产支出 80 万元左右。

4 结语

经过切换液体表调半年来的稳定生产,质量方面,前处理的车身质量得到明显改善,之前的铝板磷化条纹问题也得到解决。磷化膜目视颜色更加细致均一,SEM 结果显示磷化晶粒尺寸更小,结构更加致密,其防腐能力得到进一步的改善提高。生产节能方面,因降低生产磷化槽液温度,节省天然气开支 20 万元/a,减少表调废水,溢流排放,节约水处理开支 22 万元/a,液体表调较强的抗污染、长寿命、易于生(下转第 67 页)