

# 前处理工艺对板材性能影响的研究

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 110000)

**摘要:** 以冷轧钢板为基材, 采用 X 荧光定性全扫描(XRF)和扫描电子显微镜(SEM)探究了冷轧钢板在不同前处理工艺条件下形成化学转化膜的锆沉积量和微观结构; 采用电化学工作站分析了不同化学转化膜的腐蚀速率; 不同条件处理后的板材配套阴极电泳对物理性能以及中性盐雾性能的影响。结果表明: 所有试验组冷轧钢板的锆上膜量在 30 mg/m<sup>2</sup> 左右, 试验锆-硅烷体系的前处理工艺条件表面微观结构呈现细小均匀的颗粒状分布, 电化学测试中腐蚀速率最小, 电泳后物理性能符合标准, 盐雾 800 h 单边扩蚀小于 2 mm。

**关键词:** 冷轧钢板; 薄膜前处理体系; 物理性能; 中性盐雾性能; 电化学

中图分类号:TQ639 文献标志码:A 文章编号:1007-9548(2025)07-0052-04

## Study on the Influence of Pre-treatment Process on the Properties of Sheet

WANG Lian, PENG Yang, ZHOU Xian-min, ZHANG-Lei, LIU Hang, ZHOU Yu

(Shenyang Parkerizing Co., Ltd., Shenyang 110000, China)

**Abstract:** Using cold-rolled steel plate as the substrate, the zirconium deposition and microstructure of the chemical conversion film formed on cold-rolled steel plate under different pre-treatment conditions were investigated using X-ray fluorescence qualitative full scan (XRF) and scanning electron microscopy (SEM); The corrosion rate of different chemical conversion films was analyzed using an electrochemical workstation; The effect of cathodic electrophoresis on the physical properties and neutral salt spray performance of boards treated under different conditions. The results showed that the zirconium coating amount on all experimental groups of cold-rolled steel plates was around 30 mg/m<sup>2</sup>. The pre-treatment process conditions of the zirconium silane system showed a fine and uniform particle like distribution on the surface microstructure. The corrosion rate was the lowest in electrochemical testing, and the physical properties after electrophoresis met the standards. The unilateral corrosion was less than 2 mm after 800 hours of salt spray.

**Key words:** cold rolled steel plate; film pre-treatment system; physical performance; neutral salt spray performance; electrochemistry

## 0 引言

汽车制造厂完整的汽车处理工艺步骤主要涉及汽车的焊装冲压成型、车身表面处理、涂装工艺和喷涂等流程。在车身涂装处理方面, 主要是指将焊装后成型的白车身进行清洗、去除车身表面的残留物、酸洗、表面调整、磷化等处理工艺, 在白车身处理干净后金属表面

形成一层化学转化膜, 使其表面与涂料基材牢固结合, 从而达到美观、防腐、防锈、耐磨和耐腐蚀等目的<sup>[1-5]</sup>。因为汽车在使用过程中, 在自然环境下受到氧气、水分、雨雪等少数极端天气和其他化学物质的侵蚀, 以及在驾驶过程中受到剐蹭、撞击等, 容易被腐蚀和漆膜脱落, 所以通过合理有效的前处理工艺方法, 为车身提供有效的保护层, 最大程度地保护车身, 以延长汽车的使用寿命。在传统工艺中汽车磷化过程主要原料为磷酸、氧化锌、硝酸镍、亚硝酸钠等化学物质, 由于某些原料管控, 在购买方面存在困难; 在废水处理方面也增加了

收稿日期: 2024-01-09

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。

环保的压力,有些地区更是限制重金属的排放,无法进行投产;而且产生的磷化渣量较大,需要对设备进行定期酸洗和维护,增加了使用成本,也浪费了资源<sup>[6-10]</sup>。

随着科学技术的进步,以锆系和硅烷系为主的两种替代传统磷化处理的体系应运而生,氟锆酸和氟锆酸盐在适宜条件下进行水解在金属表面沉积形成锆的氧化物或者氢氧化物皮膜;硅烷水解在金属表面形成 Si—O—Me(金属)共价键,另外硅烷通过缩聚反应生成 Si—O—Si 三维网状结构,并与后续处理工艺的电泳漆进行结合,从而达到提高性能的目的<sup>[11-13]</sup>。

## 1 薄膜前处理体系的优点

硅烷处理中不含锰、镍等有害重金属及其他有害成分,金属镍对人体和环境的危害都较大;硅烷处理后槽液几乎无渣,废渣处理成本较低,减少设备维护成本,磷化渣是传统磷化反应的必然伴生物,比如一条使用冷轧板的汽车生产线,每处理 1 辆车(以 100 m<sup>2</sup> 计),就会产生约 600 g 含水率为 50%的磷化渣,一条 10 万辆车的生产线每年产生的磷化渣就有 60 t;不需要亚硝酸盐促进剂,从而避免了亚硝酸盐及其分解产物对人体的危害;硅烷处理没有表调、钝化等工艺过程,较少的生产步骤和较短的处理时间有助于提高工厂的产能,可缩短新建生产线,节约设备投资和占地面积;常温可行,节约能源,硅烷槽液不需要加温,常温条件下就可以发生反应,大大降低了能耗<sup>[14-15]</sup>。

本文采用 XRF、SEM 和电化学工作站分析不同处理条件下板材表面锆沉积量、微观结构、腐蚀电压和腐蚀电流对板材耐蚀性的影响;不同前处理工艺条件在电泳涂装后对板材物理性能和耐蚀性能的影响,对今后汽车薄膜前处理工艺的改善和车身性能提高提供一定的参考价值。

## 2 试验部分

### 2.1 试验材料

本试验所采用的冷轧钢板试片尺寸(长×宽×厚)为 150 mm×70 mm×0.7 mm,其组成中 99.18%为铁元素,其他还含有少量的铝、硅、磷、硫、氯和钾等元素。

氢氧化钠,工业品;表面活性剂,工业品;氟锆酸(45%),购自国药试剂;硝酸(67.5%),工业品;有机硅烷,工业品;硝酸铜,购自国药;氯化钠,工业品。

### 2.2 试验工作液的配制及方法

#### 2.2.1 脱脂工作液

脱脂前处理工作液主要使用氢氧化钠和一些表面活性剂,目的是清洗掉冷轧钢板表面的防锈油、灰尘、泥沙等,不影响后续工艺处理。

#### 2.2.2 无磷工作液

无磷前处理工作液主要使用氟锆酸、硅烷以及铜

离子,在脱脂并水洗后的冷轧钢板表面形成一层稳定的钝化膜,配套阴极电泳,从而提高基材物理性能和耐蚀性能。

### 2.2.3 前处理溶液的工艺参数

脱脂工作液的主要管理参数为:游离碱度 10~15 mL,温度 38~42 °C,处理时间 2~4 min。

无磷工作液的工艺参数主要根据氟锆酸的水解条件、硅烷的成膜温度以及产品的特性来设定,为了控制变量,4 组试验参数保持一致,pH 在 4.1~4.2 之间,游离氟浓度为 20~21 mg/L,温度控制在(28±2) °C,反应时间控制在 3 min。第 1 组作为对照组直接在氟锆酸体系进行试验;第 2 组采用锆-硅烷体系进行试验;第 3 组采用锆-铜体系进行试验;第 4 组采用锆-硅烷-铜体系进行试验。

### 2.2.4 电泳的工艺参数

为了减小其他变量对试验结果误差的影响,所有经过无磷前处理的板材在同一条件下进行阴极电泳,保持电压在 230 V,温度 30 °C,电泳时间为 3 min,结束后于 170 °C 干燥 20 min<sup>[16-18]</sup>。所有板材冷却至室温后恢复至少 24 h 再进行物理性能的测试等后续试验。

### 2.3 前处理工艺流程

为了实现试验目标,进行 4 组试验,工艺流程为:脱脂→水洗→纯水洗→无磷前处理→水洗→纯水洗→电泳→干燥。

### 2.4 测试分析

采用 XRF 对不同无磷工作液制备的冷轧钢板膜层进行测量,采用扫描电子显微镜对无磷处理后的板材进行表面微观分析,使用 Reference600+ 电化学工作站对 4 种条件制备的板材进行极化曲线的测试,分析 4 种化学转化膜的腐蚀电位和腐蚀电流,对腐蚀行为进行研究,电化学测试采用三电极体系,辅助电极为 Pt 电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极是长×宽×厚为 150 mm×70 mm×0.7 mm 具有化学转化膜的试片,测试介质为 5%的 NaCl 水溶液。极化测量的扫描速率为 0.66 mV/s,在开路电位上进行电化学阻抗的测量,频率范围为 100 kHz~0.1 Hz,测量信号的幅值为 10 mV,所有的电化学测量均在室温、不除气的条件下测量<sup>[19-20]</sup>。

电泳膜厚控制在(20±2) μm,参考 GB/T 4956—2003《磁性基体上非磁性覆盖层 覆盖层厚度测量 磁性法》进行膜厚的测量,并参考 GB/T 1732—1993《漆膜耐冲击测定法》进行钢板的耐冲击试验,参考 GB/T 10125—2021《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》划叉进行 800 h 中性盐雾试验<sup>[21]</sup>。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 钢板表面上膜量

根据控制变量法进行 4 组试验, 测试其表面上膜量, 结果如表 1 所列。

表 1 不同试验条件冷轧钢板表面上膜量

组别	上膜量/(mg·m <sup>-2</sup> )
1	28.642
2	32.537
3	30.254
4	31.493

由表 1 数据可以看出, 总体而言 4 组试验板材表面上膜量基本保持在 30 mg/m<sup>2</sup> 左右, 没有大幅度变动, 主要是因为影响上膜量的因素没有发生变化, 所以上膜量基本保持不变, 同时也说明硅烷和铜离子对板材上铝的沉积过程影响不大。

#### 3.2 钢板表面 SEM 分析

为了分析钢板表面加入硅烷和铜离子的区别, 对钢板进行 SEM 分析, 试验 1~4 的分析结果如图 1~4 所示。

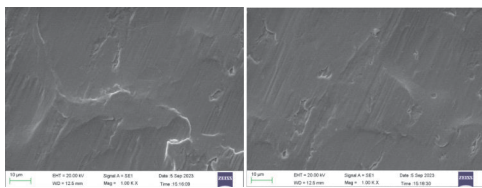


图 1 试验 1 SEM 分析

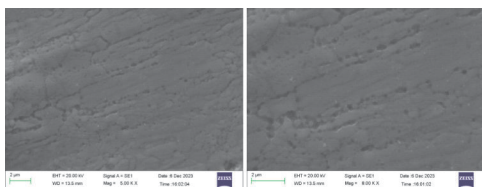


图 2 试验 2 SEM 分析

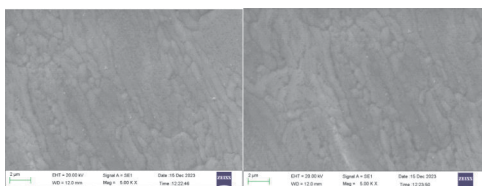


图 3 试验 3 SEM 分析

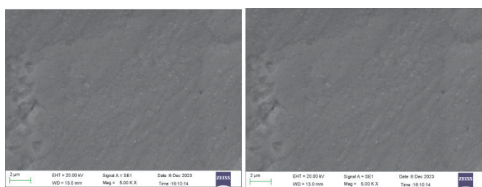


图 4 试验 4 SEM 分析

从 4 组试验的 SEM 图谱中可以看出, 单纯的氟锆酸体系成膜后, 尽管通过 XRF 可以看出板材表面有铝的沉积, 但铝的成膜是一种非晶态, 从 SEM 中看不出明显的微观变化(图 1); 但在铝-硅烷体系中, SEM 图谱可以明显观察到表面有颗粒状, 这是铝的沉积(图 2); 在铝-铜体系中, 板材表面也有小颗粒沉积, 但不多, 这是铜离子沉积在板材表面(图 3); 在铝-硅烷-铜体系中, 板材表面均匀分布着小颗粒, 这是硅烷和铜共同作用的结果(图 4)。试验 4 中铜的引入可以改善硅烷在板材表面的分布, 在后续的电泳处理中, 增加硅烷和电泳漆之间的结合, 也就是在交联固化过程后板材体现出更好的性能。

#### 3.3 钢板电化学腐蚀分析

在基材形成化学转化膜后进行测试, 可得到化学转化膜初始的腐蚀速率和腐蚀趋势。4 组试验的腐蚀电位、腐蚀电流和腐蚀速率如表 2 所列。

表 2 4 种试验的腐蚀电位、腐蚀电流和腐蚀速率

组别	腐蚀电位/mV	腐蚀电流/μA	腐蚀速率/(μA·cm <sup>-2</sup> )
1	-357.5	77.47	7.173
2	-422.3	32.04	3.109
3	-370.8	48.07	5.011
4	-438.0	10.9	2.072

由表 2 数据可以看出, 试验 4 的腐蚀速率最小, 这主要是因为铜离子改变了硅烷在板材表面的分布, 能够成膜均匀, 使表面电阻增大, 有效降低了腐蚀速率, 但在氟锆酸体系中, 分别加入硅烷和铜, 也会对腐蚀产生一定的改善作用。

#### 3.4 钢板物理性能和耐盐雾性能分析

钢板在 4 种试验条件下进行阴极电泳, 按照标准进行物理性能以及中性盐雾 800 h 结果分析。杯突、耐冲击、百格试验和耐盐雾试验结果如表 3 所列。

对 4 种条件下的物理性能进行测试, 杯突大于 6.5 mm, 冲击荷重 500 g 高度 50 cm, 百格 1 mm×1 mm。结果发现所有的试验组杯突和百格试验均合格, 但耐冲击试验 1 开裂, 漆膜脱落, 说明不加硅烷或者铜离子的铝体系薄膜物理性能存在一定风险, 硅烷和铜的加入对耐冲击性能有一定的改善。

钢板经 800 h 中性盐雾试验后, 用刮板清洗掉表面锈渍后, 使用数显卡尺对单边扩蚀进行测量, 结果发现: 4 种条件试验只有试验 4 单边扩蚀均小于 2 mm, 试验 1 出现大面积漆膜脱落的状态, 试验 2 和试验 3 的单边扩蚀也较大, 试验 2 略优于试验 3, 说明硅烷对于盐雾能力的提升略高于铜离子, 但硅烷和铜离子都

对耐盐雾能力的提升有一定的正向作用, 试验 4 说明二者的共同作用比单独一个组分对性能的提升效果更明显, 这也与 SEM 分析结果相吻合。

表 3 4 组试验的物理性能和耐盐雾性能分析

组别	杯突试验	耐冲击试验	百格试验	中性盐雾试验
1				
2				
3				
4				

#### 4 结语

SEM 分析结果表明: 在锆-硅烷-铜体系中, 板材表面分布均匀的硅烷和铜粒子, 在后续配套电泳试验中体现出良好的性能。

化学转化膜电化学测试表明: 单独氟锆酸体系板材腐蚀速率较大, 其次是锆-硅烷和锆-铜体系, 在锆-硅烷-铜体系中, 板材腐蚀速率最小, 也表明其耐腐蚀能力较强。

物理性能测试和盐雾试验结果表明: 单独氟锆酸体系冲击有漆膜开裂的情况发生, 盐雾试验后也会出现漆膜大面积脱落的情况; 而在锆-硅烷体系和锆-铜体系中, 物理性能有所提升, 耐盐雾性能也有所改善, 说明硅烷或者铜对板材的物理性能和耐盐雾提升都有一定的正向作用; 但二者的结合, 也就是在锆-硅烷-铜体系中, 这种提升效果更明显。从试验结果可以发现在锆-硅烷复合前处理工艺中加入铜离子可有效提高钢板的物理性能和耐蚀性能。

#### 参考文献:

[1] 刘长海. 浅论汽车检具在汽车制造工艺流程中的应用[J]. 汽车世界, 2020(11): 1-2.

[2] 康华伟, 尹翠兰, 高兴昌. 热镀锌汽车钢“一贯制”生产工艺流程与技术特点[J]. 金属世界, 2024(6): 36-40.

[3] 黄逸稳, 廖肇骝, 许宝强, 等. 混合动力汽车总装工艺与生产线规划研究[J]. 现代制造技术与装备, 2024(1): 48-50.

[4] 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.

[5] 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.

[6] 龙袁, 邹英, 郝玉林, 等. 热基锌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.

[7] 刘卫, 常俊桃, 宋冰. 传统磷化前处理与新型硅烷陶化前处理技术对比分析[J]. 装备制造技术, 2024(5): 140-143.

[8] 李生娟, 徐腊平, 殷坤, 等. 汽车涂装磷化转钝化前处理工艺研究和工程实践[J]. 涂料工业, 2025(1): 76-81.

[9] 龙袁, 颜晨曦, 郝玉林, 等. 蜂窝状表面热轧酸洗钢板磷化前处理性能研究[J]. 材料保护, 2023(1): 50-57.

[10] 庄育军. 汽车涂装磷化工艺探讨[J]. 机电技术, 2022(6): 51-53.

[11] 杨维宇, 刘妍, 刘恩泽, 等. 冷轧板磷化和硅烷前处理工艺及形貌对比分析[J]. 包钢科技, 2023(5): 50-54.

[12] 陈肖寒, 王同良, 成建强, 等. 新型硅烷偶联剂在环氧防腐涂料涂装前处理中的应用研究[C]. 第十届海洋材料与腐蚀防护大会暨第四届钢筋混凝土耐久性设施服役安全大会论文集, 2024.

[13] 吴为, 张贞, 刘海军, 等. 轻卡涂装前处理磷化升级钝化工艺的研究应用[J]. 现代涂料与涂装, 2023(2): 28-30.

[14] 周晶, 吕金涛, 张佳朋. 薄膜前处理工艺性的研究[J]. 现代涂料与涂装, 2017(6): 31-33.

[15] 郑福斌, 苏和, 龙庆, 等. 汽车涂装钝化前处理生产线的设计[J]. 现代涂料与涂装, 2016(4): 15-18.

[16] 黄迪迪, 向雪兵, 彭荣, 等. 汽车涂装前处理电泳工艺自动化研究[J]. 中国科技信息, 2022(10): 81-83.

[17] 高峰, 刘艺, 张瑞欣. 车架底面合一电泳环保前处理升级应用分析[J]. 中国设备工程, 2020(S02): 68-70.

[18] 叶燕飞, 吴兵华, 盛枫, 等. 涂装材料的发展及其在农机车轮上的应用[J]. 数字农业与智能农机, 2022(1): 111-113.

[19] 孙月花, 王日初, 彭超群, 等. 稀土 Gd 对均匀化态 Mg-8Li-3Al-2Zn-0.2Zr 合金显微组织、力学性能和腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022(8): 2494-2509.

[20] 秦凯旋, 常鹏飞, 黄钰林, 等. 钴互连化学机械抛光浆料中的界面腐蚀行为研究[J]. 电化学, 2022(6): 81-89.

[21] 曹晓东, 张平, 季小沛. 涂层耐中性盐雾试验的划线方法及试验后的评定[J]. 涂料工业, 2007(11): 61-62.