

汽车轻量化材料表面处理技术创新研究

彭 杨¹, 周宪民¹, 张 蕾¹, 汤济源²

(1.沈阳帕卡瀚精有限总公司, 沈阳 110000; 2.吉林警察学院, 长春 130117)

摘要: 基于铝材在车身中占比的不同, 对钢铝混合车身材料的表面处理技术进行创新研究。研究表明: 当使用传统磷化工工艺对钢铝混合车身材料进行表面处理时, 冷轧板、镀锌板和铝板表面均形成均匀致密的磷化膜, 铝板产渣量低于 4 g/m^2 ; 应用后处理工艺对钢铝混材进行表面处理时, 铝板在后处理工艺的磷化槽液中不生成磷化膜, 而经过钝化工序处理后表面形成钝化膜, 铝材在磷化液中的产渣量低于 0.5 g/m^2 ; 当使用无磷化成工艺对钢铝混材进行表面处理时, 钢铝混合车身材料可以同槽形成 Zr 化膜, 且所有板材形成的残渣量低于 0.2 g/m^2 。

关键词: 铝板; 离子平衡; 磷化膜; 附着力; 耐腐蚀性

中图分类号: TQ639

文献标志码: B

文章编号: 1007-9548(2024)07-0049-04

Research on Surface treatment Technology Innovation of Automobile Lightweight Materials

PENG Yang¹, ZHOU Xian-min¹, ZHANG Lei¹, TANG Ji-yuan²

(1. Shenyang Parkerizing Co., Ltd., Shenyang 110000, China; 2. Jilin Police College, Changchun 130117, China)

Abstract: Based on the different proportion of aluminum in the body, the surface treatment technology of steel-aluminum hybrid body materials is innovatively studied. The results show that when the surface of steel-aluminum hybrid body material is treated by traditional phosphating process, a uniform and dense phosphating film is formed on the surface of cold rolled plate, galvanized plate and aluminum plate, and the slag production of aluminum plate is less than 4 g/m^2 ; when the post-treatment process is applied to the surface treatment of steel-aluminum mixture, the aluminum plate does not form a phosphating film in the phosphating bath solution of the post-treatment process, but a passivation film is formed on the surface after the passivation process. The amount of slag produced by aluminum in the phosphating solution is less than 0.5 g/m^2 ; When the surface of the steel-aluminum mixed material is treated by the non-phosphorus forming process, the steel-aluminum mixed body material can form a Zr film in the same tank, and the amount of residue formed by all plates is less than 0.2 g/m^2 .

Key words: aluminium sheet; ionic equilibrium; phosphate film; adhesion; corrosion resistance

0 引言

中国基于推动实现可持续发展的内在要求和构建人类命运共同体的责任担当, 宣布了“2030 碳达峰”和“2060 碳中和”的“双碳”目标愿景。在该目标背景下, 汽车的轻量化发展也必将会迈入一个新的阶段。汽车整车在结构设计、新材料(如非金属材料、轻金属材料等)应

用等方面提出了多种解决方案, 其中比较显著的变化是铝材在车身上的使用比例逐渐提升, 这个改变对涂装前处理领域提出了新的课题。提升铝合金材料在车身上的应用比例是实现汽车轻量化发展的有效途径, 铝合金在车身上的应用能够大幅度减轻车身自重, 进而降低汽车的能源消耗。然而, 铝材与车身上常规使用的冷轧钢材和镀锌钢材存在较大差异, 所以在车辆涂装制造过程中, 铝板和钢板进行同槽表面处理会产生诸多问题, 例如磷化液中 Al^{3+} 富集而影响其他板材成膜、Al 磷化渣吸附车身和堵塞管路等。

收稿日期: 2023-09-23

作者简介: 彭杨(1981—), 男, 本科, 工程师, 主要从事汽车涂装前处理技术开发工作。E-mail: pengyang@syparker.com。

鉴于此,本文针对全铝及钢铝混合车身的前处理技术进行创新研究,为钢铝混合车身提供了多种有效的表面处理工艺方案,旨在为全铝及钢铝混合车身的表面处理提供技术支撑。我们将车身金属材料中铝合金的占比称为铝比,对于不同铝比的混合车身材料采取不同的前处理控制方案,即,当铝比小于45%时,采用传统磷化调氟工艺;铝比介于45%~75%时,采用调节离子的磷化控氟或后处理方案;而当铝比大于75%时,推荐采用薄膜前处理。在实际应用中,通常一个主机厂的平台不会只生产一种车型,而不同的车型铝比不尽相同,这里我们提出“狭义铝比”和“广义铝比”的概念。其中,狭义铝比为以单车身为核算目标,为车身铝板面积占车身总面积的比值;广义铝比为以单日产产量为核算目标,单日车身铝板前处理面积占单日全

部车身前处理面积的比值。在选择不同的前处理方案时,以广义铝比为重,兼顾狭义铝比。

1 不同铝比的前处理解决方案

1.1 传统磷化工艺

当铝比小于45%时,采用传统磷化调氟工艺。在采用传统磷化工艺对钢铝混合车身进行磷化处理时,将磷化槽液游离氟控制在 $(1.50\sim 2.50)\times 10^{-4}$,铝材表面可以生成致密的磷酸锌皮膜,膜重达到 2.5 g/m^2 ,晶粒尺寸为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$,如图1a所示。图1b~c分别为冷轧板、镀锌板与铝板同槽进行磷化处理后的磷化膜结晶图像。

可以看出,两种板材表面磷化膜均匀致密,冷轧板磷化膜膜重为 2.0 g/m^2 ,晶粒尺寸在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 之间;镀锌板磷化膜膜重为 3.5 g/m^2 ,晶粒尺寸处于 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 之间。

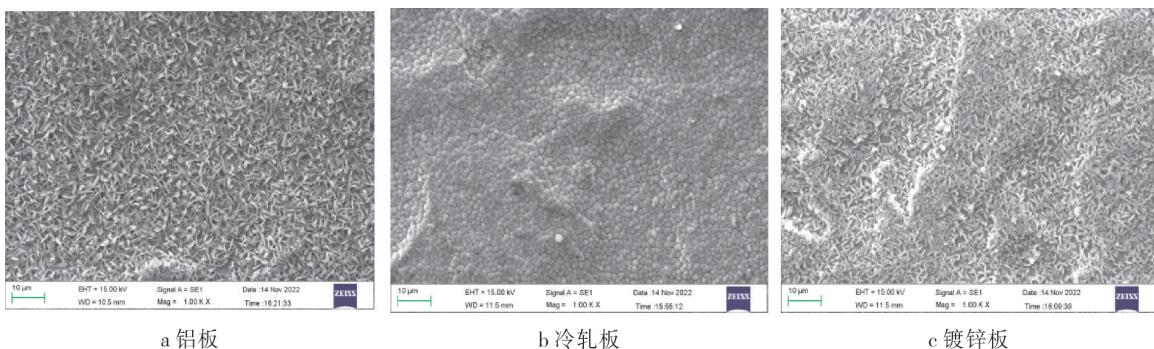


图1 磷化膜SEM图像

图2为铝材在车身中的占比与磷化渣产生量之间的关系。可以看出,单纯处理冷轧板时,板材的产渣量约为 2.5 g/m^2 。随着铝材在材料中占比的提升,磷化渣产生量也随之逐渐增加。当铝比达到100%时,铝材在传统磷化槽液中的产渣量约为 3.5 g/m^2 。

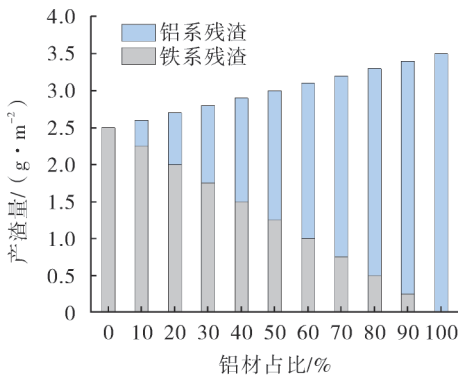


图2 磷化渣产生量与铝材占比的关系

采用磷化调氟工艺处理钢铝混合车身时,磷化工作液中铝离子含量可以控制在 2.0×10^{-5} 以下,通常当工作液中铝离子含量高于 3.0×10^{-4} 时,会对其他共线

材料(镀锌板、冷轧板等)产生不良影响。

传统磷化调氟工艺:预脱脂→脱脂→水洗→表调→磷化→水洗、纯水洗。

配套药剂见表1,传统磷化调氟工艺的一些现场设备改造建议见表2。

表1 磷化调氟配套药剂

工序	药剂	产品牌号
脱脂	脱脂剂	FC-E2000系列
	pH调整剂	ST-A680
表调	表调剂	PL-XG/XKA
	pH调整剂	AD-4977B
化成	传统三元锌系化成剂	PB系列化成剂
	添加剂	AD-4813、AD-4856、NT-4055、AC-131
	氟离子添加剂	AD-4879
	沉渣剂	AD-25

1.2 后处理工艺

在铝比介于45%~75%时,可以采用后处理工艺。在铝比较高的情况下,如果应用传统磷化调氟工艺,会在磷化工序产生大量的含铝废渣,对现场的除渣过滤

表 2 传统磷化调氟工艺现场设备改造建议

改造工序	改造项目	目的
磷化工序	1)增加全槽过滤除渣机 1 台;	增强除渣效果
	2)磷化出槽喷淋增加喷淋管 2 排	降低磷化渣附着
	3)磷化后水洗 pH>4.5	防止磷化膜反溶
	4)增加磷化循环泵 1 台	提高磷化循环效果(3~4 次/h),降低槽液含渣量
	5)增加 3 加药罐,确认是否耐 F 离子(现场需要确认)	
	氟离子加药罐(1 t,PP)	补加游离氟
磷化工序	结渣剂加药罐(1 t,316 不锈钢)	沉降槽液中铝渣
	离子平衡剂加药罐(1 t,PP)	调节槽液离子平衡
	6)除渣机滤布过滤目数(5~10 μm)	更好地除去铝沉渣
	水洗工序	高压喷淋,顶部在水洗 3 与水洗 4 之间

设备产生较大的压力,并且需要补加更多的氟调整剂,升高处理成本及管理难度。通过后处理工艺对钢铝混合车身进行处理能够有效降低氟离子的消耗量和减少铝渣处理压力,进而降低生产成本。在后处理工艺处理钢铝混合车身时,冷轧板、镀锌板在磷化液中正常生成磷化膜,而铝板在磷化液槽液中不生成磷化膜。铝板在磷化液中产生的磷化渣量低于 0.5 g/m²。经过磷化工序后的铝板在后道钝化工序进行钝化处理,铝板表面将会形成一层 Zr 化膜,经过钝化工艺处理后的铝板的耐腐蚀性能得到提升。图 3 为冷轧板、镀锌板和铝板经过后处理工艺处理后的表面结晶图像。可以看出,冷轧板和镀锌板的磷化膜结晶均匀致密,经检测,冷轧板的

磷化膜膜重为 2.2 g/m²,晶粒尺寸处于 1~2 μm 之间;镀锌板磷化膜重为 3.6 g/m²,晶粒尺寸处于 1~3 μm 之间,铝板 Zr 化膜重为 20 mg/m²。后处理工艺所产生的铝磷化渣量约为传统磷化工艺产渣量的 1/10,两种工艺处理相同面积铝材所产生磷化渣对比:后处理工艺残渣量为 0.2~0.4 g/m²;传统磷化工艺残渣量为 3.0~3.5 g/m²。由于后处理工艺中铝合金材料与其他金属材料上的成膜物质与厚度的差异,导致了不同材料表面电阻的差别较大,影响后工序电泳的漆膜厚度,需要电泳厂商进行对应调整;同时,由于铝合金材料表面化学转化膜较薄,降低了修饰性,对白车身铝板表面状态(如打磨痕等)也提出了更高的要求。

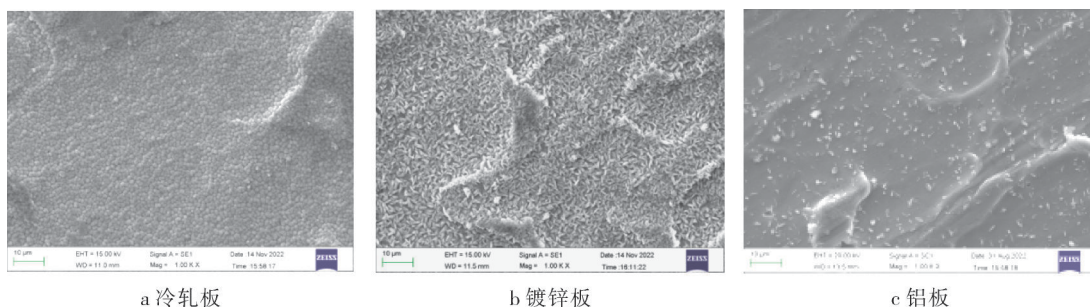


图 3 磷化膜 SEM 图像

1.3 无磷化成工艺

当车身铝比大于 75%时,推荐采用无磷化成工艺。无磷化成工艺为近 10 年左右发展出来的新型前处理工艺,相比于磷化工艺,无磷化成工艺减少了镍盐、磷酸盐对环境的污染,而且不需要表面活性调控工序,因而效率提高。经过无磷化成处理后的板材表面会形成 ZrO₂、Zr(OH)₂ 和偶联剂三者构成的非晶态复合膜。

图 4 a 为 Zr 化膜 SEM 图像,Zr 化膜均匀致密地

分布于铝基材表面,Zr 附着量为 20 mg/m²,Zr 化膜在基材表面附着截面见图 4 b。在应用无磷化成工艺处理钢铝混合车身时,多种共线处理材料表面均可形成一层致密的转化膜结构,但不同金属材料的膜重略有差异,通常冷轧板膜重范围为 20~80 mg/m²,镀锌板为 30~150 mg/m²,铝板为 10~60 mg/m²。无磷化成工艺管理要素为 pH、游离氟浓度、Zr 浓度、处理温度等,与传统磷化工艺区别较大。无磷化成工艺管理要素范围及其失效模式见表 3。

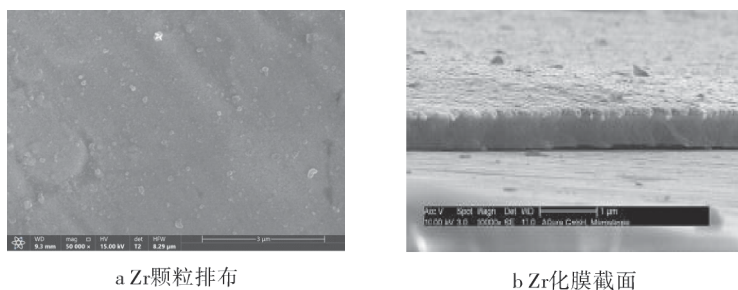


图4 锆化膜 SEM 图像

表3 无磷化成工艺管理要素范围及其失效模式

管理要素	标准条件	变化范围	理想管理条件	太低时	太高时
Zr 浓度	100%	50%~150%	75%~125%	降低转化膜重	成本增加
添加剂浓度	100%	80%~200%	100%~150%	性能下降	降低转化膜重
pH 变化	4.0	3.8~4.8	4.0~4.2	性能下降	Zr 沉淀
FF 浓度	1.0×10^{-5}	$(0.7 \sim 2.0) \times 10^{-5}$	$(0.9 \sim 1.3) \times 10^{-5}$	Zr 沉淀	低转化膜重
温度变化	30 ℃	15~40 ℃	25~35 ℃	蚀刻量不足	能源浪费
反应时间变化	1.5~3.0 min	1~8 min	2.0~2.5 min	降低转化膜重	转化膜重过高

2 板材漆膜性能检测

对经过不同工艺所处理的冷轧板、镀锌板和铝板的漆膜性能进行检测分析。在漆膜结合力方面,经过传统磷化工艺、后处理工艺和无磷化成工艺处理的冷轧板、镀锌板和铝板漆膜均没有出现开裂现象。经过中性盐雾检测,经过3种工艺处理后的冷轧板经过1 008 h 中性盐雾检测后,划痕部位单边扩蚀均小于2 mm,且漆膜没有出现起泡等不良现象。经过1 008 h 循环交变检测后,镀锌板的单边扩蚀宽度小于2mm,铝板在划痕部位没有出现扩蚀和起泡等问题。板材漆膜经测试后外观状态见图5~7。

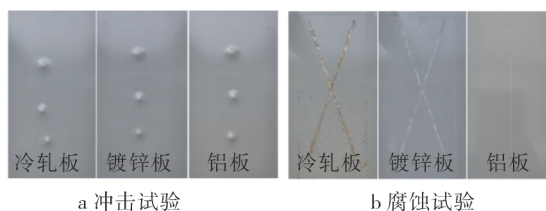


图7 无磷化成工艺所制板材漆膜性能检测

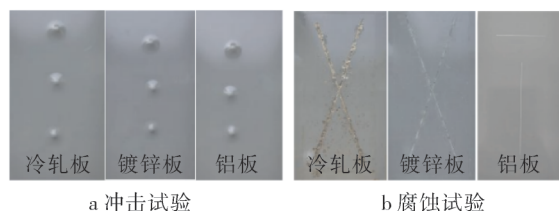


图5 传统磷化工艺所制板材漆膜性能检测

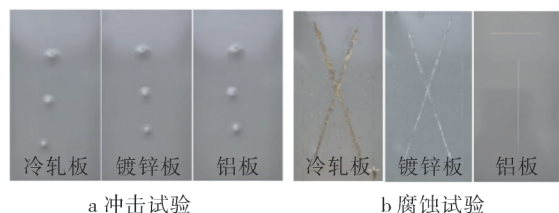


图6 后处理工艺所制板材漆膜性能检测

3 结语

1)应用传统磷化工艺对钢铝混合车身材料进行表面处理,冷轧板、镀锌板和铝板表面均生成均匀致密的磷化膜,铝板产渣量处于 4 g/m^2 以下。

2)应用后处理工艺对钢铝混材进行表面处理,冷轧板和镀锌板在磷化工序生产致密的磷化膜,而铝板不生成磷化膜,其经过钝化工序处理后表面形成钝化膜,铝材在磷化液中的产渣量低于 0.5 g/m^2 。

3)无磷化成工艺减少了镍盐、磷酸盐对环境的污染,在对钢铝混材进行同槽表面处理时,钢铝混合车身材料可以生成致密的Zr化膜,且所有板材形成的残渣量低于 0.2 g/m^2 。

