

# 脱脂液对锆化铝合金板电泳漆膜附着力的影响研究

江 延, 徐德强, 许俊煌, 吴坤金

(厦门金龙旅行车有限公司, 福建 厦门 361022)

**摘 要:**相比于传统磷化前处理, 锆化前处理对基材材质和脱脂工艺的要求更严格。本文通过试验研究脱脂液中的氢氧化钾和磷酸对经锆化处理后的铝合金板的电泳漆膜附着力的影响, 并利用扫描电子显微镜、能谱仪等设备对其发生机理进行分析。

**关键词:**脱脂液; 附着力; 电泳漆膜; 锆化; 铝合金板

中图分类号: U466; V261.93 文献标志码: A DOI: 10.15917/j.cnki.1006-3331.2025.02.011

## Research on Influence of Degreasing Solution on the Adhesion of Electrophoretic Paint Film on Zirconization Aluminum Alloy Plate

JIANG Yan, XU Deqiang, XU Junhuang, WU Kunjin

(Xiamen Golden Dragon Bus Co., Ltd., Xiamen 361022, China)

**Abstract:** Compared to traditional phosphating pretreatment, zirconization pretreatment has more stringent requirements for the substrate material and the degreasing process. This paper researches the influence of potassium hydroxide and phosphoric acid in the degreasing solution on the adhesion of electrophoretic paint film on aluminum alloy plate treated with zirconization through experimental. It analyzes the mechanism using scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, and other equipment.

**Key words:** degreasing solution; adhesion; electrophoretic paint film; zirconization; aluminum alloy plate

### 1 概 述

汽车车身在电泳前进行前处理可以获得性能更好的电泳漆膜。传统的磷化前处理工艺一般由脱脂、水洗、表调、磷化、纯水洗等基本工序组成。其中脱脂工序可以除去车身表面的油污, 为后续磷化提供一个洁净的车身<sup>[1]</sup>。

锆化前处理是新一代电泳前处理工艺, 用锆化工序替代传统磷化前处理工艺中的表调和磷化工序(其他工序与传统磷化工艺一致), 可减少废水和废渣的产生, 同时降低重金属含量<sup>[2]</sup>。锆化过程的主要反应原理是将金属基材放入 pH 值为 4~5 的锆氟酸( $H_2ZrF_6$ )溶液中发生反应, 在金属基材表面形成一层二氧化锆( $ZrO_2$ )膜, 该膜层为非晶态, 厚度仅有 50~150 nm。而传统锌系磷化前处理的主要反应原理是将金属基材放入 pH 值为 2~3.5 的磷酸二氢锌

( $Zn(H_2PO_4)_2$ )和磷酸( $H_3PO_4$ )的混合溶液中发生反应, 在钢板基材表面形成磷酸锌( $Zn_3(PO_4)_2$ )和磷酸二锌铁( $Zn_2Fe(PO_4)_3$ )的复合膜层; 在镀锌板和铝板基材表面形成磷酸锌( $Zn_3(PO_4)_2$ )膜层。上述膜层均为多晶态, 厚度可达 3  $\mu m$  以上。由此可知, 锆化前处理工艺对金属基材上杂质的溶解去除能力、缺陷的修复掩盖能力不如磷化前处理工艺<sup>[3]</sup>。鉴于此, 锆化前处理对其整个工艺过程都有相应的要求。

铝合金是车身常用的金属材料<sup>[4-5]</sup>。但铝是一种化学性质较为活泼的酸碱两性金属, 在前处理的脱脂工序中, 会与碱性的脱脂液发生一系列化学反应<sup>[6]</sup>, 从而对后续电泳漆膜产生不良影响。在用锆化前处理替代传统的磷化前处理的试验中发现, 锆化前处理后的铝合金板的电泳漆附着力出现异常波动。通过初步分析, 认为该现象与铝合金的化学成分、脱

收稿日期: 2024-08-09。

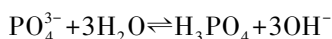
第一作者: 江 延(1987—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事客车电泳工艺开发研究工作。E-mail: jiangyan@xmjl.com。

脂过程、脱脂液成分中的氢氧化钾(KOH)和磷酸根离子( $\text{PO}_4^{3-}$ )含量都有较大关系。

各家脱脂液的组成成分差异较大,主要由强碱类物质(如氢氧化钾 KOH、氢氧化钠 NaOH)、强碱弱酸盐(如磷酸钾  $\text{K}_3\text{PO}_4$ 、磷酸钠  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、硅酸钾  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ 、硅酸钠  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  等)和辅助剂(如表面活性剂、消泡剂)在水(纯水或者工业自来水)中按照不同比例溶解组成:

1) 强碱类物质在水中溶解会完全电离,产生大量的氢氧根离子( $\text{OH}^-$ )和阳离子(如钾离子  $\text{K}^+$ 、钠离子  $\text{Na}^+$ ),这些离子会和动植物油脂发生皂化反应,将油脂转化为可溶于水的皂类(如脂肪酸钾  $\text{R-COOK}$ 、脂肪酸钠  $\text{R-COONa}$  和甘油  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  等),使油脂从被清洗工件的表面脱脂。

2) 强碱弱酸盐类物质在水中溶解后,产生的强碱根离子(如钾离子  $\text{K}^+$ 、钠离子  $\text{Na}^+$ )会完全电离,但不会发生水解。而弱酸根离子(如磷酸根离子  $\text{PO}_4^{3-}$ 、硅酸根离子  $\text{SiO}_3^{2-}$ )具有水解倾向,会与水分子反应,从水分子中夺取  $\text{H}^+$  形成弱酸分子,并产生氢氧根离子( $\text{OH}^-$ )。以磷酸根离子为例,反应方程式如下:



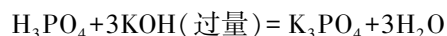
因此,强碱弱酸盐的水溶液也会呈现出碱性。

3) 最终脱脂溶液中的强碱根离子、弱酸根离子、氢氧根离子以及未电解的弱酸分子会达到水解和电离平衡的稳定状态。其中弱酸根离子(如磷酸根离子)可以与钙、镁、铁等金属离子发生反应,形成一层金属基材保护膜,提升后续电泳漆膜的附着力,还可以改变活性剂的表面张力,起到防止泡沫产生、促进油脂乳化的作用。

4) 表面活性剂的分子结构同时具有亲水和疏水两种基团。其中亲水基团通常为极性基团,如羧基( $-\text{COOH}$ )、氨基( $-\text{NH}_2$ )、羟基( $-\text{OH}$ ),这些亲水基团的作用是和水分形成氢键,从而增加表面活性剂在水中的溶解度;疏水基团通常为非极性烃链,依据“相似相容”原理,这些疏水基团与非极性的油脂之间有很好的相容性,可以提升油脂在表面活性剂中的溶解度。表面活性剂在这两种基团的共同作用下,可以降低油水界面的表面张力,使油脂形成细小乳状液滴分散于水中,促进油脂的皂化反应。

上述几类物质构成的脱脂液通过皂化反应和浸润、乳化、分散、增溶等作用除去基材表面的油污。

本文通过试验研究脱脂液对铝合金电泳漆膜附着力的影响,重点分析铝合金成分、脱脂液中氢氧化钾和磷酸根离子含量,以及脱脂温度和时间等关键因素的影响。本试验选择用磷酸代替磷酸盐作为磷酸根离子的供应来源,且氢氧化钾供应过量。因此,在氢氧化钾过量的溶液中,磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )会与氢氧化钾反应生成磷酸钾和水。



即选择磷酸和过量的氢氧化钾为脱脂液提供磷酸根离子,与选用磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸钾这几种盐类物质为脱脂液提供磷酸根离子的效果相同。

## 2 试验材料及方法

### 2.1 试验材料

试验所用原料和试剂的规格、用途、来源见表1。

表1 原料和试剂

| 名称         | 规格                                  | 用途   | 来源   |
|------------|-------------------------------------|------|------|
| 氢氧化钾       | 分析纯                                 | 配脱脂液 | 对外采购 |
| 纯水         | 电导率 $\leq 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ | 配脱脂液 | 公司自制 |
| 磷酸         | 工业级                                 | 配脱脂液 | 对外采购 |
| 1060#铝合金   | /                                   | 样板制作 | 对外采购 |
| 5052#铝合金   | /                                   | 样板制作 | 对外采购 |
| 6063#铝合金   | /                                   | 样板制作 | 对外采购 |
| NT1820 铝化液 | 多种原料                                | 铝化处理 | 对外采购 |
| PN301 电泳涂料 | 多种原料                                | 电泳生产 | 对外采购 |

### 2.2 试验方法

1) 牌号为 1060#、5052#、6063#的铝合金样板,均按照图1中的流程进行脱脂、铝化和电泳处理,研究不同牌号铝合金对电泳漆膜附着力的影响。

2) 牌号为 5052#的铝合金样板,配置不同比例的磷酸和氢氧化钾的脱脂液,按照图1中的流程进行处理,研究脱脂液成分变化对铝合金电泳漆膜附着力的影响。

3) 牌号为 5052#的铝合金样板,改变脱脂温度和时间,按照图1流程进行处理,研究脱脂液温度和时间变化对铝合金电泳漆膜附着力的影响。脱脂液

的配比为氢氧化钾质量分数 0.1%,磷酸 0。

样板的制备工艺流程如图 1 所示,为了简化样板制备过程,用纯水洗替代实际生产过程中的水洗(水洗的目的是洗掉表面残留的电泳漆、锆化液;纯水的纯度比一般工业自来水高,清洗效果更好。在实验室中用纯水洗替代实际生产的工业自来水洗,并不会对结果造成影响)。

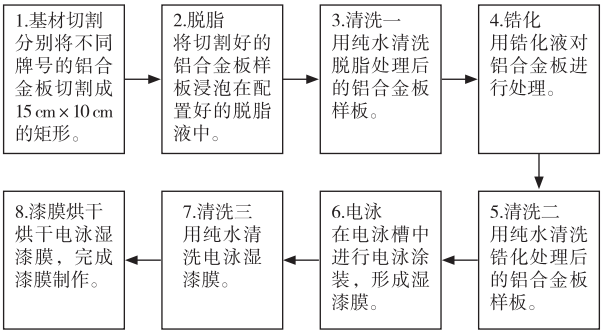


图 1 样板制备工艺流程

2.3 测试与表征

采用 GB/T 7999—2015《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》<sup>[7]</sup>中规定的方法对铝合金板材的化学成分进行测定。所用设备为瑞士 ARL 公司的 ARL4460/OES 直读光谱仪。测试结果见表 2。

采用德国 Zeiss 公司的 sigma-300 型扫描电子显微镜观察铝合金板的表面形貌(见图 2、3、5),采用英国 Oxford 公司的 X-max 配套能谱仪分析铝合金板表面的元素分布情况。

采用 GB/T 9286—2021《色漆和清漆 划格试验》<sup>[8]</sup>中规定的方法对漆膜附着力进行测试和评判。所用刀刃的切割间距为 1 mm,透明压敏胶粘带的粘着力为(10 N±1 N)/25 mm。测试结果见表 3。

3 结果与讨论

3.1 不同牌号铝合金漆膜附着力对比

表 2 为 1060#、5052#、6063#铝合金板的化学成分测试结果。从表 2 可以看出,3 种铝合金板成分中的镁含量差异较大,其中 5052#镁含量为 2.393%,1060#和 6063#分别为 0.002%与 0.590%。为研究不同化学成分对漆膜附着力的影响,本节试验的脱脂液只含氢氧化钾,即脱脂液的配比为氢氧化钾质量分数

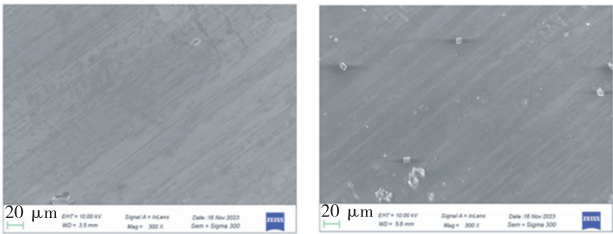
0.1%,磷酸 0。脱脂处理时间 6 min、温度 55 ℃±2 ℃。

表 2 不同牌号铝合金板的成分含量 %

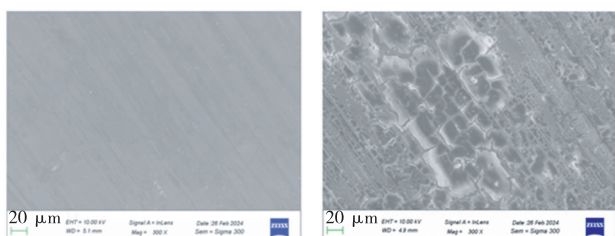
| 成分 | 1060#  | 5052#  | 6063#  |
|----|--------|--------|--------|
| Al | 99.656 | 97.091 | 98.837 |
| Si | 0.042  | 0.065  | 0.218  |
| Mg | 0.002  | 2.393  | 0.590  |
| Fe | 0.248  | 0.169  | 0.191  |
| Cu | 0.014  | 0.002  | 0.003  |
| Mn | 0.004  | 0.085  | 0.015  |
| Zn | 0.012  | 0.015  | 0.013  |
| Cr | 0.001  | 0.164  | 0.081  |
| Ti | 0.021  | 0.016  | 0.052  |

不同牌号铝合金板的漆膜附着力测试结果如下:5052#铝合金板电泳漆膜的附着力为 4 级,1060#铝合金板和 6063#铝合金板的电泳漆膜附着力为 0 级(附着力级别越低说明附着力越好,详见 GB/T 9286—2021<sup>[8]</sup>)。说明铝合金板中的镁元素可能是导致电泳漆膜附着力下降的主要因素。

为明确该现象的产生机理,选择 1060#和 5052#这两组化学成分差异最明显的铝合金板样品进行对比分析。1060#和 5052#铝合金板在脱脂液处理后,肉眼观测表面的变化并无明显区别。为查明表面微观形貌是否有明显区别和变化,用扫描电子显微镜对脱脂前后的表面进行观测。图 2 为 1060#和 5052#铝合金板脱脂处理前后的扫描电镜图片(放大 300 倍)。从图 2 可以看出,1060#铝合金板脱脂处理前后表面微观形貌无明显变化;而 5052#铝合金板经过脱脂处理后,表面出现了龟裂纹路,与脱脂处理前相比,变化明显。由此可以推测,5052#铝合金板的电泳漆膜附着力受到了该龟裂纹路的不利影响。



(a) 1060#铝合金板脱脂处理前 (b) 1060#铝合金板脱脂处理后

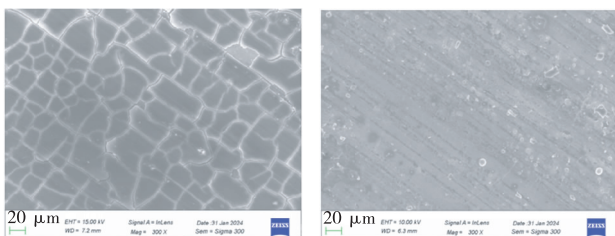


(c) 5052#铝合金板脱脂处理前 (d) 5052#铝合金板脱脂处理后

图2 脱脂前后扫描电镜图片

为验证上述推测, 设计了对比试验: 先用乙醇无纺布擦拭脱脂液处理后的 5052#铝合金板表面, 然后再进行电泳涂装的后处理, 测试电泳漆膜的附着力。测试结果表明, 用乙醇无纺布擦拭后铝合金板的电泳漆膜附着力可达到 0 级, 说明上述推测正确。

图 3 是脱脂处理后的 5052#铝合金板未擦拭区域和擦拭区域的扫描电镜图片(放大 300 倍)。从图 3 可以看出, 通过擦拭, 铝合金板表面的龟裂纹路被有效除去, 结合附着力测试的结果, 说明这层龟裂纹路物质和铝合金板基材结合力不佳是导致其电泳漆膜附着力下降的主要因素<sup>[9]</sup>。



(a) 未擦拭的区域 (b) 擦拭的区域

图3 擦拭前后扫描电镜图片

从擦拭分界处的能谱图(本文未给出)可以看出, 相比于未擦拭的区域, 擦拭区域的铝元素含量占比变高, 氧元素和镁元素含量占比变少, 说明这层龟裂纹路的物质成分以氧和镁为主。进一步推测, 5052#铝合金板中较多的镁元素和氢氧化钾脱脂液发生反应, 形成的氢氧化镁附着在铝合金板表面<sup>[10]</sup>, 减弱了其电泳漆膜的附着力。化学反应方程式如下:

### 3.2 脱脂液成分变化对附着力的影响

本节研究铝化前处理脱脂液中不同质量分数及比例的氢氧化钾和磷酸对 5052#铝合金板电泳漆膜

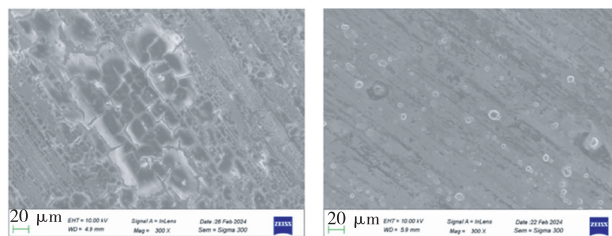
附着力的影响, 结果见表 3。脱脂处理时间 6 min、温度  $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

表3 不同质量分数的氢氧化钾和磷酸对 5052#电泳漆膜附着力的影响

| 氢氧化钾/% | 磷酸/% | 质量比 | 附着力级别 | 氢氧化钾/% | 磷酸/% | 质量比 | 附着力级别 |
|--------|------|-----|-------|--------|------|-----|-------|
| 0.1    | 0.02 | 5   | 0     | 0.4    | 0.04 | 10  | 3     |
| 0.1    | 0.04 | 2.5 | 0     | 0.4    | 0.08 | 5   | 3     |
| 0.2    | 0    | /   | 4     | 0.4    | 0.16 | 2.5 | 0     |
| 0.2    | 0.02 | 10  | 3     | 0.6    | 0    | /   | 4     |
| 0.2    | 0.04 | 5   | 1     | 0.6    | 0.02 | 30  | 3     |
| 0.2    | 0.08 | 2.5 | 0     | 0.6    | 0.04 | 15  | 4     |
| 0.4    | 0    | /   | 4     | 0.6    | 0.12 | 5   | 3     |
| 0.4    | 0.02 | 20  | 3     | 0.6    | 0.24 | 2.5 | 0     |

从表 3 可以看出, 漆膜附着力和脱脂液中的氢氧化钾与磷酸的质量比有明显的关系, 当质量比为 2.5 时, 氢氧化钾的质量分数从 0.1% 到 0.6%, 电泳漆膜附着力均为 0 级。而质量比达到 5 时, 随着氢氧化钾质量分数增大, 电泳漆膜附着力逐渐下降, 0.1% 为 0 级, 0.2% 为 1 级, 0.4% 和 0.6% 为 3 级, 说明脱脂液中的磷酸根离子可以有效提升电泳漆膜的附着力, 随着氢氧化钾和磷酸质量比的下降效果越显著。

图 4 为分别使用两种脱脂液处理的 5052#铝合金板扫描电镜对比图片(放大 300 倍)。两种脱脂液氢氧化钾的质量分数都为 0.04%, 一种含质量分数为 0.1% 的磷酸, 另一种不含磷酸。

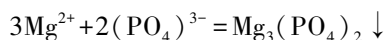


(a) 氢氧化钾 0.1%, 磷酸 0 (b) 氢氧化钾 0.1%, 磷酸 0.04%

图4 脱脂液添加磷酸对铝合金板的影响对比

从图 4 可以看出, 相比于未含磷酸的脱脂液处理过的 5052#铝合金板, 含有磷酸的脱脂液处理过的 5052#铝合金板表面更加平整光滑, 未出现龟裂纹路。推测是脱脂液中的磷酸根离子和镁形成了磷酸镁保

护膜,从而抑制了氢氧化镁在铝合金表面的形成,因此可以提升铝合金板电泳漆膜的附着力<sup>[11]</sup>,化学反应方程式如下:



### 3.3 脱脂温度和时间变化对附着力的影响

脱脂处理过程的时间和温度对 5052# 铝合金板电泳漆膜附着力的影响如图 5 所示。脱脂液的配比为氢氧化钾质量分数 0.1%, 磷酸 0。

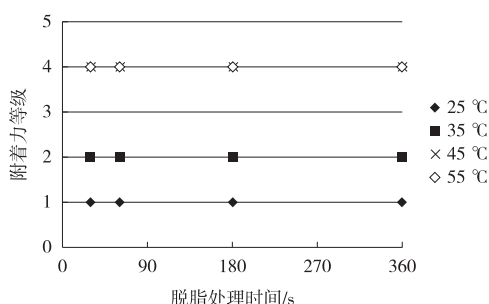


图5 时间和温度变化对附着力的影响

从图 5 可以看出,脱脂液温度为 25 °C 时,脱脂时间从 30 s 依次提升至 60 s、180 s、360 s,4 组时间所得的漆膜附着力均为 1 级;脱脂液温度为 35 °C 时,从 30 s 依次提升至 60 s、180 s、360 s,4 组时间所得的漆膜的附着力均为 2 级;脱脂液温度为 45 °C 和 55 °C 时,从 30 s 依次提升至 60 s、180 s、360 s,4 组时间所得的漆膜的附着力均为 4 级。说明脱脂液的温度对电泳漆膜附着力的影响较大,随着温度的升高,氢氧化钾和镁元素发生化学反应速率变快,更易形成龟裂纹路,获得的漆膜附着力越弱。当脱脂液达到一定温度时,缩短脱脂时间对电泳漆膜的附着力无明显影响。

### 3.4 钝化前处理对铝合金板和脱脂液的要求

通过上述 3 组对比试验可以看出,采用钝化前处理取代传统的磷化前处理后应满足以下要求。

1) 应严格控制铝合金板材的镁含量。

2) 若选用镁含量较高的铝合金板作为基材,其脱脂液中的氢氧化钾和磷酸的质量比应  $\leq 5$  才能满足要求;且该质量比值应随着氢氧化钾质量分数的增加进一步降低。当氢氧化钾质量分数  $\geq 0.4\%$  时,氢氧化钾和磷酸的质量比需  $\leq 2.5$  才能满足要求。以上数据是选用氢氧化钾和磷酸作为试验配方得出的,若选择磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸钾作为磷酸根

的供应源,用量比会发生相应的变化。

## 4 结束语

铝合金板中的镁元素和氢氧化钾脱脂液会发生反应,并在基材表面形成使电泳漆膜附着力变差的龟裂纹路。通过扫描电镜和能谱的检测,推测该层物质为氢氧化镁。在脱脂液中添加足量磷酸,可以有效提升电泳漆膜的附着力,推测是因为形成的磷酸镁抑制了氢氧化镁的生成。目前对钝化前处理工艺相关问题的研究还很有限,今后还要进一步对该技术进行研究,以提升产品质量、降低生产成本。

### 参考文献:

- [1] 王锡春. 汽车涂装工艺技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 29-33.
- [2] 郑福斌, 苏和, 梁炳华. 钝化前处理工艺的应用研究[J]. 现代涂料与涂装, 2016, 19(4): 15-18.
- [3] 李治国, 杨安庆, 杨书杰. 钝化前处理工艺在汽车涂装中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2017, 20(11): 47-49.
- [4] 王孟君, 黄电源, 姜海涛. 汽车用铝合金的研究进展[J]. 金属热处理, 2006, 31(9): 34-38.
- [5] 吴瑞涵. 铝合金在汽车工业中的应用现状及展望[J]. 中国金属通报, 2018(11): 3-5.
- [6] 徐小迪, 丁伟. 铝与碱溶液反应的实验研究[J]. 化学教育, 2020(17): 101-104.
- [7] 中国有色金属工业协会. 铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法: GB/T 7999—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015: 1-12.
- [8] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆 划格试验: GB/T 9286—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021: 1-20.
- [9] 陈艳艳, 朱广, 王利民, 等. 客车车身底漆附着力影响因素及提升措施[J]. 客车技术与研究, 2024, 46(3): 59-62.
- [10] 张新, 张奎. 镁合金腐蚀行为及机理研究进展[J]. 腐蚀科学与防腐金属, 2015, 27(1): 78-84.
- [11] OGATA F, UEMATSU Y, FUKUDA M, et al. Changes in the mechanism of the reaction between phosphate and magnesium ions; effect of initial concentration and contact time on removal of phosphate ions from aqueous media[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104385.