

二元无镍磷化新工艺在重型载货汽车车身上的应用

赵勇 佟光来 李伟 魏鹏程 汤树燕 侯静文

北奔重型汽车集团有限公司 内蒙古包头 014000

摘要：介绍了重型载货汽车驾驶室前处理技术现状及发展趋势，通过材料的反应机理分析、工艺试验、产品跟踪及环保跟踪验证了可行性，验证和应用一种新型无镍磷化方式，为重卡驾驶室推进清洁生产，践行绿色发展理念，实现高质量发展提供参考。

关键词：重卡；驾驶室；磷化；含镍废水；涂层性能；环保；绿色

DOI:10.16173/j.cnki.ame.2024.08.002

随着中国经济的不断发展，人们意识到高质量发展绝对不能以牺牲环境为代价。进入21世纪以来，国家加强了对工业“三废”的排放要求。驾驶室涂装三元磷化过程中含“镍元素（Ni）”的废水一直是困扰环保的一大难题。镍元素不论是对人的健康，还是对环境的危害都很大，镍盐会经由呼吸道进入人体体内，引发肺水肿等大量的并发症严重还会导致呼吸系统癌。

为强化源头治理，从生产工艺源头消除一类污染物，发展清洁生产，加快实现绿色低碳发展。

行业现状及发展趋势

目前，商用车各大汽车厂涂装前，均采用磷化处理工艺来提高涂层的附着力和耐腐蚀性，普遍采用成熟的锌（Zn）、锰（Mn）以及镍（Ni）三元磷化工艺。

近年来，随着绿色涂装的发展，以凯密特尔为首的硅烷薄膜前处理日趋发展，硅烷技术在开发之初就考虑到了“三废”排放问题，与三元磷化技术相比在环保方面优势明显，目前主要应用于白色家电、汽车零部件、普通工业等一些耐久性能要求不高的行业，因为它的环保性，便捷性以及成本优势，得到了快速推广。

但相较于传统工艺，薄膜前处理工艺尚存一些共性问题，还有很多方面需要提升和改进。具体各方对比见表1。

基于以上原因，考虑到商用车板材、生产线的特点、管理模式及涂层耐久性能等各方因素，各大商用车应用硅烷工艺的很少。迫于环保压力，行业上也在探索另外一条技术路径：厚膜环境友好型前处理工艺即二元（无镍）锌系磷化工艺。

表1 硅烷与传统三元磷化工艺对比

序号	对比方向	硅烷工艺	传统三元磷化工艺
1	环保性	不含Zn、Mn、Ni及亚硝酸盐，氨氮、COD较低	含Zn、Mn、Ni及亚硝酸盐，氨氮、COD较高
2	工艺设备	不需要表调、加热，出槽纯水喷淋，加药水洗	需要表调、加热，出槽槽液喷淋，自来水洗
3	管控对比	精细	粗放
4	对白车身质量要求	高，不允许有打磨痕、轻微锈，对板材表面元素活性有要求	低，一般钢铁件、镀锌件
5	对车身脱脂后油份残留要求	高，对钢板除油率控制、脱脂后水洗水油份控制、电泳耐缩孔能力均有要求，还需要特殊的加湿装置	低，常规处理
6	磷化槽生菌风险	高	无
7	对电泳性能要求	高，对电泳的泳透力、遮盖力、耐蚀性、耐缩孔能力有特殊要求	低，常规环氧电泳漆

原理分析

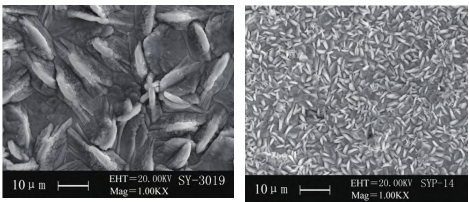
镍（Ni）具有使锌盐磷化膜结晶微细化效果，特别是提高与镀锌底材的附着力和涂装性能的重要金属，取掉镍后，通过采用新的表面调整剂，使结晶微细化，在磷化膜中含有替代Ni的别的金属，得到含有镍的锌盐磷化膜的性能大体上相同的磷化膜。

由于稀土元素外层电子的特殊性，使其具有较大的离子半径，易极化跟变形，更容易吸附在基材表面，提供更多的活化点，并起到诱导结晶形态的作用。不

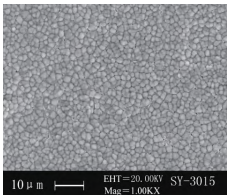
同表面调整条件下的磷化膜结晶形貌（SEM1000倍）如图1所示。

通过磷化剂自身的改良，加入新型稀土促进剂，加速磷化成膜过程，使结晶细化，稳定P比在较高水平；采用偶联剂，弥补晶间缝隙，增加磷化膜与电泳涂层间的附着力，从而增强无镍磷化膜的防腐蚀性。磷化膜防腐蚀性对比实验（3.5%NaCl溶液，300-1000mV，30min）如图2所示。

无镍磷化膜与电泳涂层的附着力原理，如图3所示。



a) 未经表面调整 b) 普通表面调整



c) 诱导型表面调整
图1 磷化膜结晶形貌

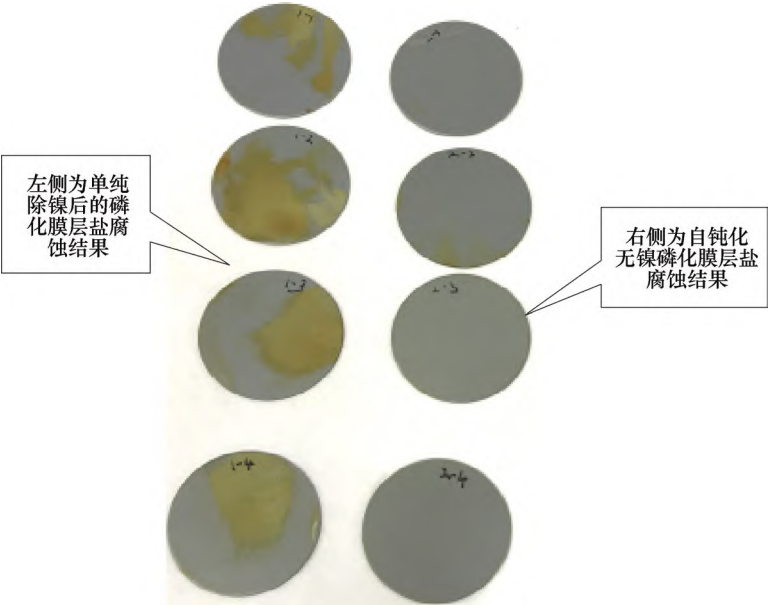


图2 不同磷化膜层的耐盐腐蚀结果

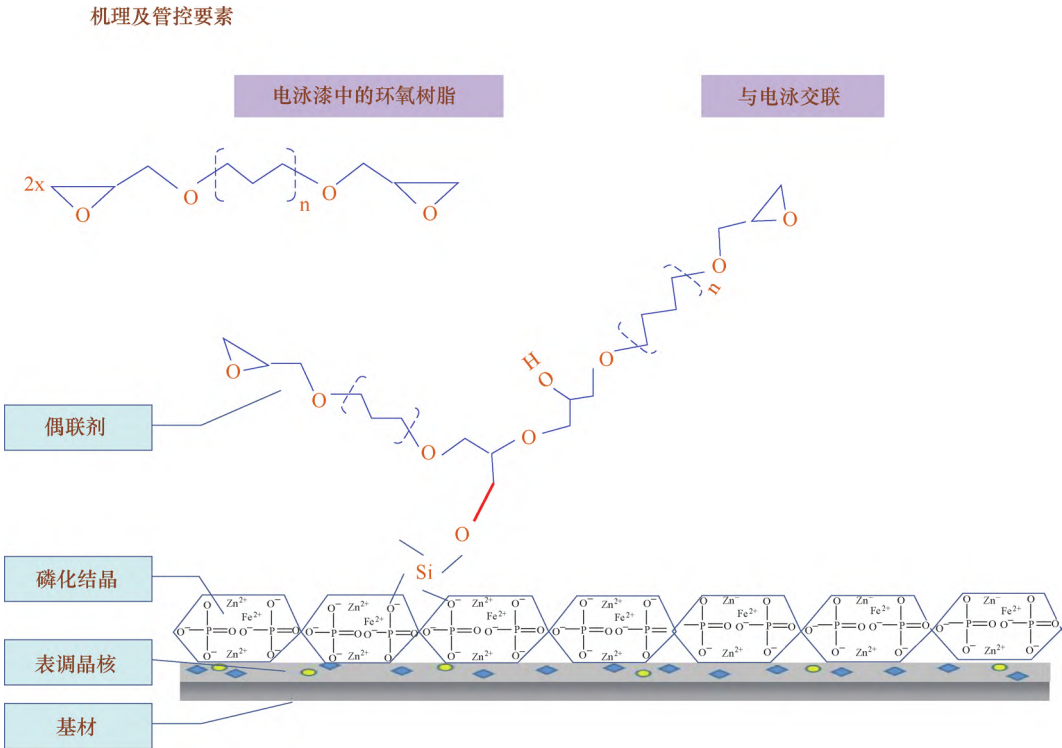


图3 无镍磷化剂与电泳结合微观原理

从原理上分析，二元（无镍）锌系磷化原材料技术路线可行，可进行相关的试验和验证。

生产线及废水处理适应性

原三元磷化生产线及废水处理均适应于二元（无镍）锌系磷化，不需进行改造。

质量指标的策划和验证

关于磷化更换需要进行确认无相应的国标或行业标准，需根据实际需要自行策划，在保证生产线适应性及废水处理的适应性的基础上，对二元（无镍）锌系磷化剂的应用开展必要的工艺试验，保证实

施后产品的性能。

采用磷酸盐系液体表面调整，与无镍二元磷化体系配套。从变更后影响的范围为依据开展各项工艺试验，按四大类——磷化膜性能、与电泳线生产线配套能力、与电泳漆膜配套性能、涂层综合性能开展工艺试验策划，具体见表2。

通过试验分析，二元无镍磷化与三元磷化自身的各项性能及与电泳配套、整个涂层体系配套后性能均满足要求，对比试验结果如表3所示。二元无镍磷化与三元磷化过烘干对比试验测试结果如表4所示，对产品质量无影响。

表2 二元无镍磷化应用工艺试验策划

试验类别	试验项目	试验目的
磷化膜性能	外观	评价磷化膜形成的完整性
	膜重	评价是否在要求的指标内，确定是否适合与电泳配套
	结晶	确认结晶粒度是否在指标内，磷化膜的孔隙率是否适宜
	P比	适合的P比高保证磷化膜其耐蚀性及附着力
	耐蚀性能	评价磷化膜自身的耐蚀性
与电泳线生产线配套能力	二元/三元磷化与电泳泳透力对比试验	评价电泳过程空腔泳透能力，是否影响空腔防腐性

(续)

试验类别	试验项目	试验目的
二元/三元磷化与电泳 配套性能对比试验	外观	评价与电泳漆的配套性及配套后的防腐性
	干膜厚度	
	铅笔硬度	
	附着力	
	光泽	
	盐雾	
	杯突	
	冲击	
	粗糙度	
	柔韧性	
	过烘干附着力	评价与电泳、中涂、面漆配套后的过烘干附着力性能
涂层综合性能	二元磷化与三防漆配套复合性能检测	复合涂层耐温变性
		复合涂层耐湿热性
		复合涂层耐盐雾性

表3 对比试验结果

试验项目	二元磷化	三元磷化	标准	结果
磷化膜性能				
外 观	均匀，致密	均匀，致密	均匀，致密	合格
膜 重/g·m ⁻²	2.29	2.06	1~3	合格
结 晶/μm	2~3	2~3	1~10	合格
P比 / %	95	96	≥85	合格
耐蚀性能 (3%NaCl溶液，60min)	无锈蚀	无锈蚀	无锈蚀	合格
磷化与电泳配套性能对比试验				
泳透力	22.26	22.06	22	合格
外观	漆膜平整无缩孔等漆膜弊病	漆膜平整无缩孔等漆膜弊病	漆膜平整无缩孔等漆膜弊病	合格
干膜厚度	18.3	19	18-28	合格
铅笔硬度	2H	2H	2H	合格
附着力	1	1	≤1	合格
光泽	42	45	40-65	合格
盐雾/1000h	锈蚀1.95mm,板面划痕处透锈；附着力1级	锈蚀1.85mm,板面划痕处透锈；附着力1级	单边扩蚀宽度≤2mm，附着力1级	合格
杯突	5	5	≥5	合格
冲击	50	50	≥50	合格
柔韧性	1	1	≤1	合格
粗糙度	0.265	0.278	≤0.3	合格
过烘干附着力	1	1	≤1	合格 (详见表4)
磷化与三防漆体系配套复合性能检测（磷化+电泳+中涂+面漆）				
耐温变性	10个周期漆膜表面未开裂	10个周期漆膜表面未开裂	10个周期不开裂	合格
耐湿热性	504，小时漆板表面未生锈、未起泡、未开裂、色差≤1.5、等级1级。	504，小时漆板表面未生锈、未起泡、未开裂、色差≤1.5、等级1级。	≥500h,不生锈、不起泡、不开裂、色差≤3.0，等级1级	合格
耐盐雾性	1000小时，单侧锈蚀蔓延0.36-0.4mm。	1000小时，单侧锈蚀蔓延0.35-0.36mm。	≥1000h，单侧锈蚀蔓延不超过2mm	合格

表4 二元无镍磷化与三元磷化过烘干对比试验测试结果

序号	检验项目		二元磷化	三元磷化	标准要求
1	180-190℃/60min	电泳板附着力，级	1	1	≤1
		电泳+中涂板附着力，级	1	1	
		电泳+中涂+面漆板附着力，级	1	1	
2	190-200℃/60min	电泳板附着力，级	1	1	
		电泳+中涂板附着力，级	1	1	
		电泳+中涂+面漆板附着力，级	1	1	
3	200-210℃/60min	电泳板附着力，级	1	1	
		电泳+中涂板附着力，级	1	1	
		电泳+中涂+面漆板附着力，级	1	1	
结论	所验项目均符合标准				

排放指标的模拟试验验证

因镍锰共生、不锈钢槽体等影响，二元磷化液中含有微量镍，含量约为2mg/L。以二元磷化液为试验对象，按现有磷化废水三级处理流程开展小试试验，记录各级检测结果。具体检测结果见表5。

从以上结果分析，二元无镍磷化废液按目前方法三级处理后，镍离子指标低于GB11912-89《水质镍的测定》工业废水最低检出浓度，满足要求。采用二元无镍磷化可保证排放指标。

系统清洗切换

为保证尽快切换，满足排放要求，降低混槽带来的风险，采用洗槽后重投的方式组织各项工作，具体策划见表6。

为保证切换的顺利进行，对清洗和废水处理进行了相关试验，对清洗槽体过程中的清洗液进行验证，保证清洗液对槽体的腐蚀可控。选用与槽体相同材料的不锈钢试片进行腐蚀性试验，结果见表7。

考虑到每个槽体的清洗时间在24h之内，各种清洗剂及磷化剂对槽体无影响。

清洗过程中用到镍离子捕捉剂，测试、镍离子捕捉剂对好氧池活性污泥内微生物的影响。原水沉淀物活性污泥 2%投入镍离子捕捉剂投入微生物状态 1小时后微生物状态如图4所示。

验证结果为清洗对槽体无腐蚀，镍离子捕捉剂对好氧池活性污泥内微生物无影响。对所有清洗的槽体及管路取样送三方检测机构,保证系统清洗彻底后投槽。

表5 废水处理镍含量检测结果

试验组别	原水含镍量 /mg·L ⁻¹	一级处理后含镍量 /mg·L ⁻¹	二级处理后含镍量 /mg·L ⁻¹	三级处理后含镍量 /mg·L ⁻¹	GB11912要求的最低检测浓度
1	1.88	0.861	0.285	0.029	0.05
2	1.82	1.399	0.105	0.020	0.05
3	1.85	0.095	0.040	0.020	0.05

表6 系统清洗策划

序号	施工周期/d	施工项目
1	3	清洗剂对槽体的影响试验
2	1	镍离子捕捉剂对废水微生物的影响试验
3	2	磷化加药系统（两套）除镍除渣
4	2	磷化除渣机设备除镍除渣
5	5	磷化槽槽体、磷化槽层流循环系统、磷化槽换热循环系统、磷化槽底部除渣循环系统除镍除污
6	2	三水洗槽槽体、四水洗槽槽体、泳前纯水槽槽体、三水洗槽主循环系统、四水洗槽主循环系统、泳前纯水槽主循环系统除镍除渣
7	2	磷化排污管道系统除镍除污
8	7	磷化废水池、表调磷化废液池清洗
9	7	磷化间歇反应槽和磷化废水处理设备（含反应槽、沉淀池、反调槽等5个槽体）及其污水管道系统

表7 清洗剂对槽体的影响

序号	试剂类型	试验时间/h	试验前质量/g	试验后质量/g	质量损失/g	质量损失率/%	表面状态
1	专用磷化清洗液	17	22.1332	22.1303	0.0029	0.01	光洁
2	专用磷化清洗液	66	22.1303	22.1152	0.0151	0.07	表面失光
3	稀硝酸	17	22.1059	22.1039	0.002	0.01	光洁
4	稀硝酸	66	22.1086	22.1043	0.0043	0.02	光洁

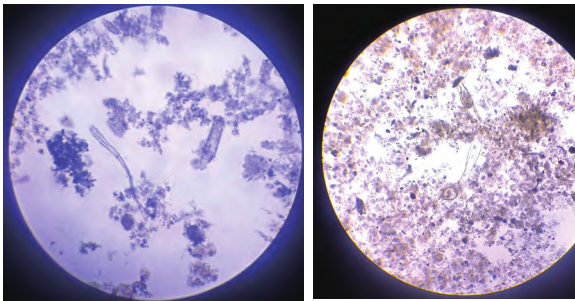


图4 镍离子捕捉剂加入前后微生物均处于活跃状态

工艺切换、跟踪和验证

系统清洗完成后，进行了二元磷化的切换，按要求进行了重新投槽，确定的投槽后具体工艺参数见表8。

代号说明：D3:酚酞，D11:溴酚蓝，T11:0.1N氢氧化钠，T20:0.1N硫酸，G-205:氨基磺酸，D321:二甲酚橙，T230:0.01M EDTA，G320:PH为5的缓冲液，G59:15%盐酸。

为保证二元磷化切换后，工序质量得到有效控制，完成槽液切换后，对生产现场工序质量实施了分阶段控制。

第一阶段为跟踪验证阶段。持续时间2个月的跟踪。只要生产，每个工作日检测槽液参数，并随线挂板，进行电泳涂膜的附着力及硬度测试，同时对槽液温度进行监测，间接验证二元磷化槽液的稳定性；第二阶段，正常监测阶段。生产稳定后，进行日常及周期监测。

产品质量稳定后，对过程参数进行了固化，在线检测参数见表9，周期检测参数见表10。

从正式投入生产，至今共生产驾驶室8000余台，前处理效果良好，工艺稳定，生产中无不良反馈，产品磷化质量无问题。

二元（锌、锰）磷化工艺切换，运行稳定后，对相关槽体水质进行了检测，未检出一类污染物，具体见表11。

表8 表调磷化工艺管理说明书

NO	工序	药 剂	槽容量 /m ³	投槽量 (kg)		工 艺 条 件				浓 度 分 析				调 整 与 补 充
				kg/m ³	实投	时间 /s	温度 /℃	浓 度		取 样	指示剂	试剂	终 点	
								项目	管理范围/pt					
6	表调	PL－XG AD－4977B	51	0.6	30	60	RT	PH	9～11	用PH计或PH试纸				PL-XG:2.6kg上升0.1Pt PH:用AD-4977B调整
				0.6	30			总浓度	0. 6～1.5	10ml→G59→G320→D321 →T230→黄色				
7	磷化	SPH-L1600M	65	48	2640	180	40～45	TA	20～24	10ml → D3 → T11→粉红色				TA: 补加SPH-L1600R 108kg →上升1Pt FA: 补加NT-4055 10kg→下降0.1Pt AC: 补加AC-131 9.8kg→上升1Pt
		AD-4813		5	275			FA	0.6～1.1	10ml → D11→ T11→蓝紫色				
		AD-4856		17	935			AC	2.5～5	发酵管→ G205→气体产生量				
		NT-4055		8.6	473			SS	<300PPM	过滤后用质量法或更简易方法				
		AC-131		0.45	25									
		SPH-L1600R												

表9 驾驶室磷化在线检测技术要求

序号	检测项目	工艺参数控制	检测频次
1	表调槽液PH值	9.0-11.0	一次/班
2	表调总浓度 点 (Pt)	0. 6~1.5	一次/班
3	磷化槽液总酸度TA 点 (Pt)	20-24	一次/班
4	磷化槽液游离酸度FA 点 (Pt)	0.6-1.1	一次/班
5	磷化槽液促进剂浓度AC 点 (Pt)	2.5-5.0	一次/半班

表10 驾驶室磷化周期检测技术要求

序号	检测项目		工艺参数控制	检测频次
1	磷化槽液离子 浓度 g/L	Zn	0.7-1.6	1次/2月
		Ni	≤0.003	1次/2月
		Mn	0.2-0.7	1次/2月
		F	0.3-1.0	1次/2月
		NO ₃	3.0-15.0	1次/2月
		PO ₄	10.0-20.0	1次/2月
2	磷化膜分析 冷轧钢板 (SPCC)	外观	均匀、致密	1次/2月
		结晶	1~10um	1次/2月
		P比	≥85%	1次/2月
		膜重	1~3g/m²	1次/2月

(续)

序号	检测项目	工艺参数控制	检测频次
3	磷化渣SS < PPM	300	1次/2月

表11 废水水质检测结果

样品类别	分析项目	检测依据	检出限/最低检测浓度	单位	实测值
废水	镍	GB11912-1989 《水质 镍的测定 火焰原子吸收分 光光度法》	0.05	mg/L	0.05L

说明：“L”为检测结果低于检出限

结语

本文针对磷化工艺创造性的提出了自钝化体系概念，用独特结构的有机硅烷偶联剂及稀土元素等物质，有效的规避了二者不兼容的问题，是传统三元（锌、镍、锰）磷化工艺的升级技术，经过充分的试验和验证，固化了工艺参数，达到了应用新型的低碳环保型二元（锌、锰）磷化液在产品性能不降低的基础上，达到了镍元素零排放的目的。

本文对涂装磷化材料创新应用具有切实的指导意义。**AUTO1950**