



铝合金型材粉末喷涂前处理工艺综合比较分析

胡小萍, 彭华领, 鲁炎卿, 万里

(佛山市三水凤铝铝业有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要: 探讨了铝型材粉末喷涂前处理的不同方法, 主要涉及酸性除油和碱性除油及无铬钝化和有铬钝化方法。通过比较刻蚀量、钝化膜膜重、耐酸碱腐蚀试验和砂浆腐蚀试验等方面的综合数据, 评估了不同前处理工艺的效果, 并利用扫描电子显微镜(SEM)、能量色散X射线光谱(EDS)对经前处理后铝型材的表面微观形貌和元素组成进行了初步分析。值得注意的是, 进行了48 h的酸碱浸泡腐蚀试验和1个月的砂浆模拟腐蚀试验, 这些试验是在现行国标 GB/T 5237.4-2017检测方法基础上进行的, 显示出超越国标的腐蚀破坏性, 以快速区分不同前处理工艺的耐蚀性优劣。结果表明, 不同前处理工艺对粉末涂层的耐蚀性有显著影响, 其中酸性除油和有铬钝化工艺表现出最佳的耐蚀性能, 其次是酸性除油和无铬钝化工艺, 最后是碱性除油和无铬钝化工艺。

关键词: 铝合金; 喷涂; 除油; 钝化

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)04-0747-06

引文格式: 胡小萍, 彭华领, 鲁炎卿, 等. 铝合金型材粉末喷涂前处理工艺综合比较分析[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(4): 747-752.

HU Xiaoping, PENG Hualing, LU Yanqing, et al. Comprehensive Comparative Analysis of Pretreatment Processes for Powder Spraying of Aluminum Alloy Profiles[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(4): 747-752.

铝合金型材粉末喷涂或氟碳喷漆前, 坯料需要除油, 去除表面的油污和自然氧化膜, 裸露出洁净的铝合金基材。钝化处理后在铝基材表面形成致密的钝化膜层, 为后续的喷粉或喷漆提供良好的附着力^[1-2]。

喷涂前的除油工艺主要分为酸性除油和碱性除油^[3]。酸性除油起源时间较早, 发展应用也更为成熟, 但生产现场喷淋的酸雾需要收集处理, 气味相对较大, 对金属制槽体腐蚀性较大。碱性除油工艺属于近年来逐步兴起的, 生产现场无酸雾、无刺激性气味, 槽体腐蚀小, 废水易于处理也更加环保^[4], 但喷淋盆、槽体碱渣污垢较多, 碱性槽液粘性较大不易彻底清洗干净, 易出现碱液残留进而影响钝化的现象^[5-6]。

钝化工艺主要分为有铬钝化和无铬钝化。有铬钝化起源早^[7], 钝化膜呈均匀的浅金黄色, 属于无机不可逆的化学转化膜, 含重金属铬元素, 废水需处理后方可排放, 这层膜具有自修复能力^[8-9], 膜层质量稳定, 鲜有掉膜问题产生; 而无铬钝化, 是在环保趋势下应运而生, 用以代替有铬钝化, 目前在铝型材喷涂行业中应用最为广泛, 膜层无色透明, 属于可逆的复合转化膜, 膜层质量稳定性不及有铬钝化^[10-12]。

1 工艺路线

表1为粉末喷涂生产线采用的不同前处理工艺路线, 合计6个, 其中A、E、F为酸性除油工艺, B、C、D为碱性除油工艺, 依次进行综合比较。

表1 不同前处理工艺路线

Table 1 Different pretreatment process routes

序号	供应商	前处理工艺路线
1	A	酸性除油→两道水洗→纯水洗→无铬钝化→水洗→烘干
2	B	碱性除油→两道水洗→中和→水洗→纯水洗→无铬钝化→水洗→烘干
3	C	碱性除油→两道水洗→中和→水洗→纯水洗→无铬钝化→水洗→烘干
4	D	预水洗→碱性除油→两道水洗→中和→水洗→纯水洗→无铬钝化→水洗→烘干
5	E	酸性除油→两道水洗→纯水洗→无铬钝化→水洗→烘干
6	F	酸性除油→两道水洗→有铬钝化→水洗→烘干

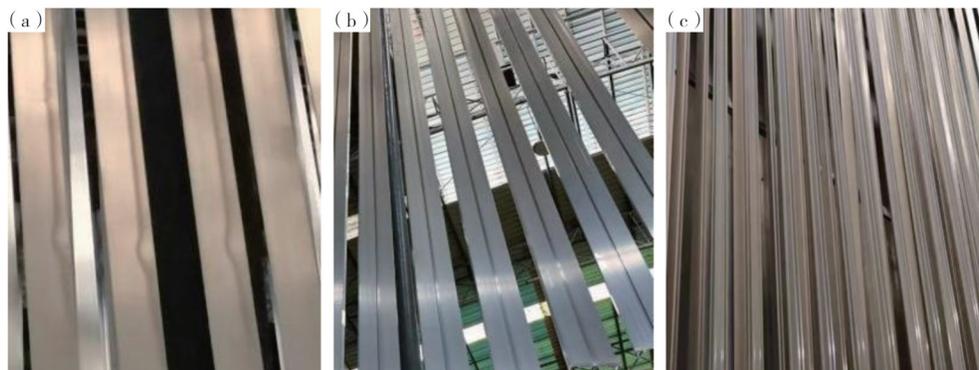
收稿日期: 2023-03-17

作者简介: 胡小萍, 硕士, 工程师, 研究方向为金属材料, E-mail: 1176440227@qq.com。

碱性除油后,无铬钝化前一般会增加弱酸性的中和处理(有的称之为表调),目的是避免碱性除油槽液随型材被带到无铬钝化槽造成串槽污染,影响后续的钝化处理^[13]。无铬钝化前,基本会增加一道纯水洗,纯水电导率一般要求不超过 $30\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,进而保证水洗干净。而有铬钝化前,水洗水质要求相对不高,正常的自来水或市政水洗即可。

2 铝材表面状态

图1为不同前处理工艺洗料后铝材表面状



(a)—碱性无铬;(b)—酸性无铬;(c)—酸性有铬。

(a)—alkaline chromium free; (b)—acidic chromium free; (c)—acidity with chromium.

图1 前处理洗料后铝材表面状态

Figure 1 Surface states of aluminum material after pretreatment and washing

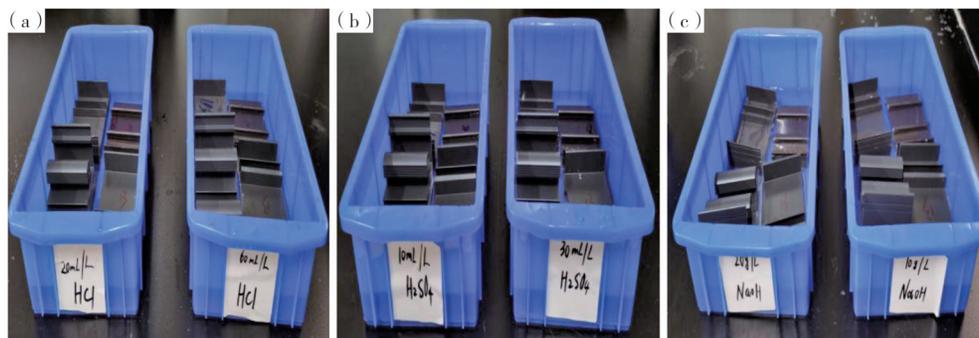
3 试验部分

3.1 刻蚀量及钝化膜重测量

在 $3.0\ \text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 的链速条件下,测量刻蚀量、钝化膜重的数据。其中,刻蚀量测量采用失重法,而钝化膜重测量采用硝酸(体积比1:1)浸泡1 min的失重法进行检测^[14]。

3.2 酸、碱浸泡腐蚀试验

在酸、碱浸泡腐蚀试验中,腐蚀液为盐酸($20, 60\ \text{ml}\cdot\text{L}^{-1}$)、硫酸($10, 30\ \text{ml}\cdot\text{L}^{-1}$)和液碱($10, 20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。用两种强酸和一种强碱的腐蚀液腐蚀不同前处理工艺洗料后的喷粉型材,其中温度为 $(20\pm 2)\ ^\circ\text{C}$ 、浸泡腐蚀时间为48 h,结果如图2所示。



(a)—盐酸腐蚀(浓度20和 $60\ \text{ml}\cdot\text{L}^{-1}$);(b)—硫酸腐蚀(浓度10和 $30\ \text{ml}\cdot\text{L}^{-1}$);(c)—液碱腐蚀(浓度10和 $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

(a)—hydrochloric acid corrosion (20 and $60\ \text{ml}\cdot\text{L}^{-1}$); (b)—sulfuric acid corrosion (10 and $30\ \text{ml}\cdot\text{L}^{-1}$); (c)—liquid alkali corrosion (10 and $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

图2 酸碱浸泡腐蚀对比试验

Figure 2 Comparisons of acid and alkali immersion corrosion tests

3.3 模拟砂浆腐蚀

取同一支铝型材锯切后,进行不同前处理工艺清洗,之后喷同样颜色的粉末,再进行模拟砂浆腐蚀试验,其结果如图3所示。砂浆的配制参照GB/T 5237.4-2017耐砂浆性检测进行,其中砂浆覆盖的底部涂层用刀片交叉划线破坏至显露铝材(国标不划破坏性交叉线),使得砂浆腐蚀液能够通过破坏处渗透



图3 耐砂浆检测对比试验

Figure 3 Comparisons of mortar resistance test

到内部。参照GB/T 5237.4-2017规定的检测条件,恒温恒湿箱设定温度(38±3)℃、湿度(95±5)%,检测时间延长到1个月,中间定期检查腐蚀情况。

4 结果与讨论

4.1 刻蚀量及钝化膜重

表2为不同前处理工艺的刻蚀量及钝化膜膜重的测量数据。由表2可知:酸性除油工艺,刻蚀量一般不高为0.5—0.8 g·m⁻²,而碱性除油工艺的刻蚀量往往超过1.0 g·m⁻²,明显高于酸性除油工艺,这在一拖二生产线上夏季高温天气时尤为明显,刻蚀量甚至可以达到2.0 g·m⁻²;碱性除油的化学反应较为剧烈,产生大量的气泡,刻蚀量高,铝损相比于酸性除油要大,但铝型材表面除油效果往往不及酸性除油更加均匀彻底,“削峰填谷”作用的缓蚀添加剂等出于成本因素而使用量小,因此单纯通过刻蚀量无法有效表征前处理的清洗质量^[15];相比较无铬钝化膜,有铬钝化的膜重一般较高可达到400—1 000 g·m⁻²,而无铬钝化膜膜重较小一般为20—350 g·m⁻²,这与无铬钝化的反应时间短、成膜速率有关,也侧面反映了无铬钝化的质量稳定性会差于铬化处理的^[16]。

表2 不同前处理工艺刻蚀量、钝化膜膜重测量数据

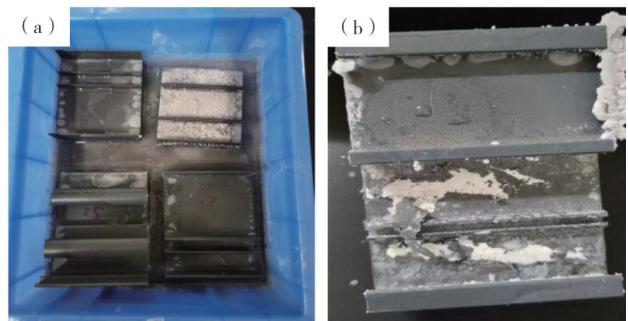
Table 2 Measurement data of etching amount and passive film weight of different pretreatment processes

序号	供应商	除油工艺	钝化工艺	链速/(m·min ⁻¹)	刻蚀量/(g·m ⁻²)	钝化膜膜重/(g·m ⁻²)	备注
1	A	酸性除油	无铬钝化	3.0	0.62	174.29	
2	B	碱性除油	无铬钝化	3.0	1.04	131.43	
3	C	碱性除油	无铬钝化	3.0	1.84	120.01	当天气温 22—26℃
4	D	碱性除油	无铬钝化	3.0	1.27	162.86	
5	E	酸性除油	无铬钝化	3.0	0.57	140.00	
6	F	酸性除油	有铬钝化	3.0	0.64	657.14	

4.2 酸碱浸泡腐蚀

无论酸性除油或碱性除油、有铬钝化或无铬钝化、铝型材前处理洗料后、喷涂过的成品等,往往依据现有国标GB/T 5237.4-2017的弯曲、冲击、划格、水煮等检测方法,难以区分前处理工艺的好坏,检测结果基本都是合格,无法区别涂层耐腐蚀性能。

浸泡腐蚀模拟试验后发现:经盐酸、硫酸的酸性溶液浸泡后,涂层未出现掉膜(涂层脱落);碱性除油+无铬钝化的喷涂型材,当用浓度20 g·L⁻¹的氢氧化钠溶液腐蚀时,型材下端非装饰面部位(喷涂时只吸附了少量粉末)出现明显的掉膜(见图4),溶液中析出白色固体碱渣。造成涂层腐蚀脱落主要是碱性腐蚀液和碱性除油工艺,尤其是链速较快的生产线,质量稳定性确实不及酸性除油工艺。



(a)—碱性除油+无铬钝化,液碱浸泡装饰面;(b)—碱性除油+无铬钝化,液碱浸泡非装饰面。

(a)—alkaline degreasing+chromium free passivation, liquid alkali immersion decorative surface; (b)—alkaline degreasing+chromium free passivation-non decorative surfaces soaked in liquid alkali.

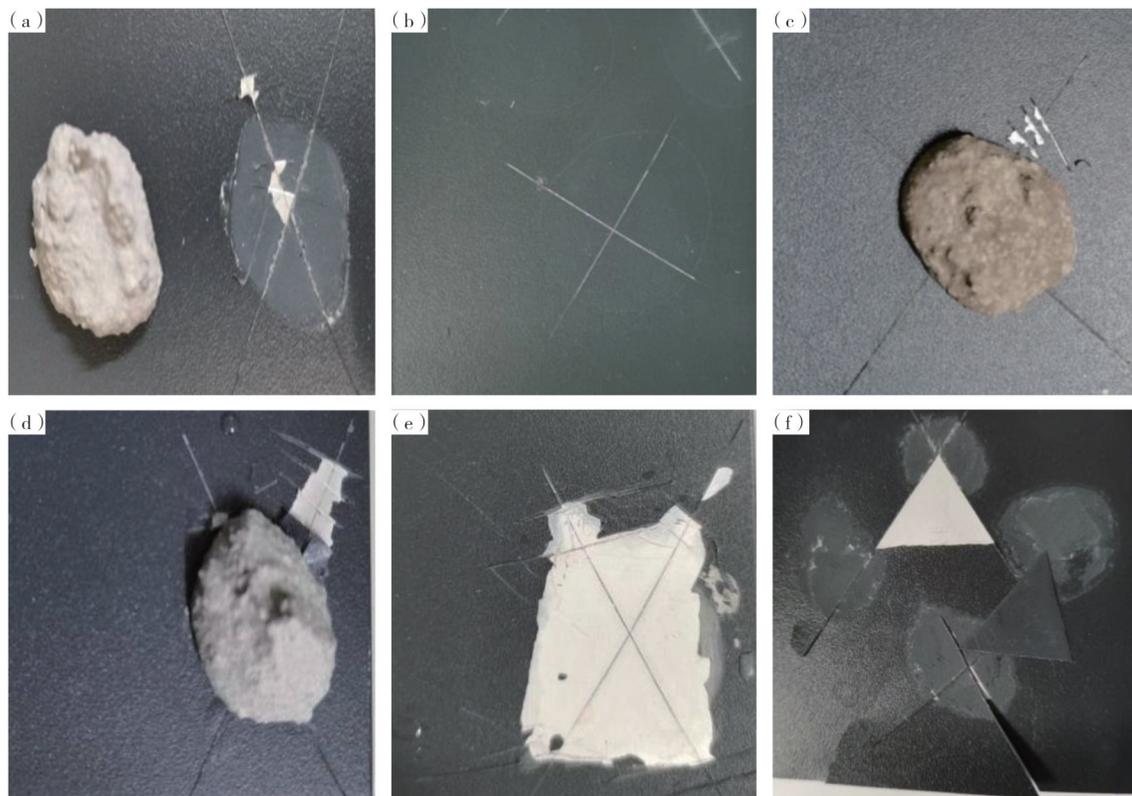
图4 碱浸泡腐蚀试验结果

Figure 4 Experimental results of alkali immersion corrosion

4.3 模拟砂浆腐蚀

图5为砂浆模拟腐蚀试验结果。从图5可见:酸性除油+无铬钝化工艺的型材,经砂浆腐蚀1周后,其交叉划线处的涂层开始掉膜,4周后只在砂浆覆盖处出现明显的掉膜,周边部位未见掉膜;酸性除油+有铬钝化工艺的型材,经砂浆腐蚀4周后,交叉划线处及其他部位均未出现涂层掉膜现象;碱性除油+无铬钝化工艺的型材,靠近砂浆5 mm交叉划线处,腐蚀2—3 d后出现轻微掉膜,腐蚀6—7 d后掉膜区域的尺寸扩大到约10 mm处并呈现小块状

掉膜,腐蚀3周左右时整个砂浆覆盖的部位大面积掉膜,25—28 d后未与砂浆接触及未划格破坏的涂层也出现大面积的严重掉膜。这是因为随着时间的延长,在高湿度条件下碱性砂浆的腐蚀溶液通过划格破坏处向四周逐步延伸渗透腐蚀,彻底破坏了连接铝基材与涂层起重要桥梁作用的钝化膜层,最终导致涂层大面积的掉膜^[13]。综合来看,酸性除油+有铬钝化工艺的型材耐蚀性最佳,其次是酸性除油+无铬钝化工艺的型材,最后是碱性除油+无铬钝化工艺的型材。



(a)—酸性除油+无铬钝化,砂浆腐蚀4周;(b)—酸性除油+有铬钝化,砂浆腐蚀4周;(c)—碱性除油+无铬钝化,砂浆腐蚀3 d;(d)—碱性除油+无铬钝化,砂浆腐蚀1周;(e)—碱性除油+无铬钝化,砂浆腐蚀3周;(f)—碱性除油+无铬钝化,砂浆腐蚀4周。

(a)—acid degreasing+chromium free passivation, mortar corrosion for 4 weeks; (b)—acid degreasing+chromium passivation, mortar corrosion for 4 weeks; (c)—alkaline degreasing+chromium free passivation, mortar corrosion for 3 days; (d)—alkaline degreasing+chromium free passivation, mortar corrosion for 1 week; (e)—alkaline degreasing+chromium free passivation, mortar corrosion for 3 weeks; (f)—alkaline degreasing+chromium free passivation, mortar corrosion for 4 weeks.

图5 砂浆模拟腐蚀试验

Figure 5 Simulated corrosion test of mortar

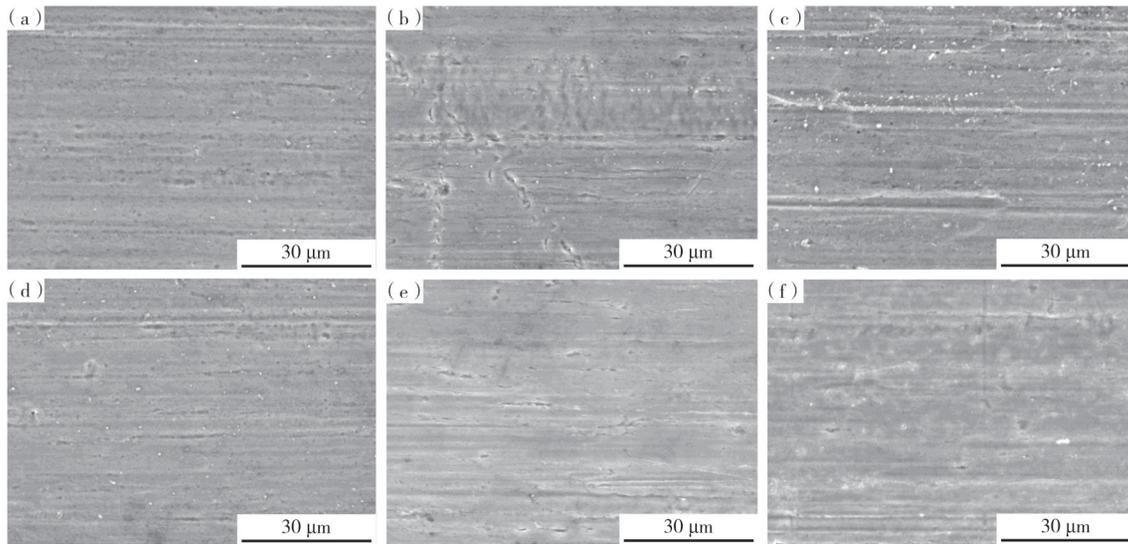
酸碱浸泡腐蚀、砂浆模拟腐蚀试验是在现行国标 GB/T 5237.4-2017 检测方法基础上的探索和延伸,其腐蚀破坏性远超国标,相比较 1 000 h 检测的

盐雾腐蚀、丝状腐蚀,能够更加快速、更加方便地区分不同前处理工艺清洗的效果。

4.4 表面形貌及元素成分

图6为不同前处理工艺清洗后的铝型材表面放大1500倍微观形貌图。从图6可以看出:酸性除油工艺的型材表面相对平整光滑,未见明显的小颗粒异物杂质,钝化膜均匀完整;而碱性除油工艺的型材表面可见明显的小颗粒,其中碱性无铬的型材最为严重,其异物颗粒多、膜层表面不完整且均匀性差,这与耐碱腐蚀差、耐砂浆腐蚀差的结果是一致的。

表3为不同前处理工艺清洗后铝材表面EDS点扫描元素含量。由表3可知:无铬钝化膜,在扫描中难以获取钛锆转化膜体系的Ti、Zr元素的特征峰,仅在碱性除油的4号样品中获取了F、K、P元素特征峰,这可能与除油液中含有氢氧化钾、碳酸钾,钝化液中含有氢氟酸、磷酸等有关;在铬钝化的6号样品表面获取了Cr元素的特征峰,除O元素,其他主要是6063铝合金基材的主体元素。



(a)一酸性无铬,供应商A;(b)一碱性无铬,供应商B;(c)一碱性无铬,供应商C;(d)一碱性无铬,供应商D;
 (e)一酸性无铬,供应商E;(f)一酸性有铬,供应商F。
 (a)—acidic chromium free, supplier A; (b)—alkaline chromium free, supplier B; (c)—alkaline chromium free, supplier C; (d)—alkaline chromium free, supplier D; (e)—acidic chromium free, supplier E; (f)—sour with chromium, supplier F.

图6 铝型材不同前处理后的微观形貌

Figure 6 The micro-morphologies of aluminum after different pretreatment processes

表3 不同前处理工艺EDS点扫元素含量数据

Table 3 Element contents of EDS point scan in different pretreatment processes

样品编号	供应商	除油工艺	钝化工艺	Al	O	Si	Fe	C	F	K	P	Cr
1号	A	酸性除油	无铬钝化	89.35	2.49	1.93	6.23	—	—	—	—	—
2号	B	碱性除油	无铬钝化	93.40	0.75	1.11	4.39	0.35	—	—	—	—
3号	C	碱性除油	无铬钝化	90.00	1.57	1.99	5.54	0.90	—	—	—	—
4号	D	碱性除油	无铬钝化	89.83	4.62	0.31	2.29	0.87	1.03	0.66	0.39	—
5号	E	酸性除油	无铬钝化	98.07	1.93	—	—	—	—	—	—	—
6号	F	酸性除油	有铬钝化	87.87	5.92	0.64	0.77	1.99	—	0.26	—	2.55

5 结论

(1)48 h的酸碱浸泡腐蚀、1个月的砂浆模拟腐蚀,是在现行国标GB/T 5237-2017检测方法基础上的尝试和延伸,腐蚀破坏性远超国标,结果表明碱

性腐蚀是造成喷涂涂层破坏脱落的主要原因。

(2)综合比较来看,酸性除油、有铬钝化工艺的耐蚀性最佳,其次是酸性除油、无铬钝化工艺,最后是碱性除油、无铬钝化工艺。

(3)虽然酸性除油工艺的刻蚀量低于碱性除油工艺的,但其除油反应均匀、无腐蚀斑,铝型材表面更加洁净,钝化膜层连续平整、光滑致密,耐蚀性优于碱性除油工艺。

参考文献:

- [1] 王恩生. 铝及铝合金的涂装前处理[J]. 涂装指南, 2010(4):7.
- [2] 刘宏,向寓华,师立功. 铝型材喷涂粉末涂料前处理工艺控制[J]. 现代涂料与涂装, 2009,12(4): 36-39.
- [3] 蒙文坚. 铝合金型材喷涂前处理工艺[J]. 涂装指南, 2007(B05):4.
- [4] 胡正辉,黎文杰. 碱性除油在喷涂前处理的应用[C]. 北京:中国有色金属加工工业协会,2021: 214-219.
- [5] 时磊,任玲玲,王振飏. 氢氧化钠配方溶液去除铝合金表面油污的研究[J]. 辽宁石油化工大学学报,2015,35(1): 4-7.
- [6] 李杨. 铝合金型材喷涂前的酸蚀脱脂工艺[J]. 建筑工程技术与设计, 2017, (18):4131-4131.
- [7] 崔珊. 铝及铝合金无铬钝化工艺及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2017.
- [8] 吴纯素. 化学转化膜[M]. 北京:化学工业出版社,1988.
- [9] 龚伟慧,陈东初,李文芳,等. 环境友好型铝合金化学转化表面处理技术的发展概况[J]. 材料研究与应用, 2009,3(1): 1-4.
- [10] 卢继延,戴悦星. 无铬前处理铝合金建筑型材性能初探[C]. 北京:中国建筑金属结构协会, 2011.
- [11] 谈华民. 铝及铝合金的铬酸盐转化膜[C]. 哈尔滨:哈尔滨表面工程技术协会,2003.
- [12] 余泉和. 铝型材喷涂化学转化处理工艺现状与发展[J]. 轻合金加工技术,2008(1): 39-41.
- [13] 张跃庭,王永. 铝合金环保型前处理工艺研究与应用[J]. 现代商贸工业,2013,25(18):2.
- [14] 游玉萍,唐维学,罗顺. 铝合金无铬化学转化处理粉末喷涂膜的性能评价[J]. 材料研究与应用, 2011, 5(3):3.
- [15] 李梅. 铝及铝合金碱性化学抛光工艺[J]. 中国科技投资, 2018,32:207.
- [16] 叶细发,刘顺,张丹等. 铝合金喷涂型材无氟无铬前处理生产工艺探究[C]. 北京:中国有色金属加工工业协会,2020.

Comprehensive Comparative Analysis of Pretreatment Processes for Powder Spraying of Aluminum Alloy Profiles

HU Xiaoping, PENG Hualing, LU Yanqing, WAN Li
(Foshan Sanshui Fenglu aluminum industry Co., Ltd., Foshan 528000, China)

Abstract: The pretreatment process of aluminum profile powder spraying involves two main approaches for oil removal, i. e. acidic and alkaline oil removal. Additionally, passivation can be achieved through chromium free passivation and chromium passivation. This study conducts a comprehensive comparison of various pretreatment processes, considering factors such as etching amount, passivation film weight, acid alkali corrosion resistance, and mortar corrosion resistance. Surface micromorphology and elemental composition of the pretreated aluminum profiles were analyzed using SEM and EDS. Notably, this research introduces novel testing methods, including a 48-hour acid and alkali immersion corrosion test and a 1-month mortar simulated corrosion test, surpassing the current national standard GB/T 5237.4-2017. These tests effectively differentiate the corrosion resistance performance among different pretreatment processes. The results indicate that the corrosion resistance of powder coatings is influenced by the chosen pre-treatment processes. The combination of acid oil removal and chromium passivation processes demonstrates the highest corrosion resistance, followed by acid oil removal with chromium free passivation. Alkaline oil removal with chromium-free passivation exhibits the least corrosion resistance among the tested processes.

Keywords: aluminum alloy; spraying; degreasing; passivation

(学术编辑:孙文)