

金属表面硅烷化处理在汽车零部件行业中的应用

胡虎¹, 荣光^{2,*}, 张天鹏²

(1. 成都王牌汽车集团股份有限公司, 四川 成都 610300; 2. 武汉材料保护研究所, 湖北 武汉 430030)

摘要: 介绍了一种节能环保型涂装前处理新技术——表面硅烷化处理。与传统磷化处理技术相比, 硅烷化处理具有无有害金属离子, 不含磷, 无需加温, 无渣, 处理时间短, 控制简便, 可共线处理铁板、镀锌板、铝板多种基材等优点。

关键词: 汽车零部件; 表面处理; 硅烷; 磷化; 环保

中图分类号: TG178

文献标志码: B

文章编号: 1004-227X(2009)09-0070-05

Application of silane treatment of metal surface to automobile parts industry // HU Hu, RONG Guang*, ZHANG Tian-peng

Abstract: The silane treatment of metal surface which is an energy-saving and environmentally friendly technology was introduced. As compared with traditional phosphating treatment, silane treatment has the advantages of no harmful metal ions, no phosphorus, no need for heating, no slag, short treatment time, convenience in operation, and applicability to various substrates, such as iron sheet, galvanized sheet, and aluminum sheet, at the same time.

Keywords: automobile part; surface treatment; silane; phosphating; environment friendliness

First-author's address: Chengdu Wangpai Motor Group Co., Ltd., Chengdu 610300, China

1 前言

目前汽车零部件行业的喷漆、喷粉或电泳前处理多采用磷化及铬钝化处理, 但以上 2 种处理方法均存在较大缺陷。磷化含锌、锰、镍等重金属离子并含有大量的磷, 铬钝化处理本身含有危害较大的铬, 都已不能适应国家对涂装行业的环保要求。磷化处理过程中会产生大量磷化渣, 需要设置除渣装置, 并且磷化使用温度为 30~50℃, 还需要辅助加热设备及热源对磷化槽进行加热, 同时磷化及铬钝化后还需要大量溢流水对工件进行漂洗, 其生产成本较高。由于在环保性及使用成本方面存在缺陷, 新型的环保、节能、低

排放、低使用成本的金属表面硅烷处理技术成为人们研究的重点。

硅烷化处理是以有机硅烷为主要原料对金属或非金属材料进行表面处理的过程。硅烷化处理与传统磷化相比具有以下多个优点: 无有害重金属离子, 不含磷, 无需加温。硅烷处理过程不产生沉渣, 处理时间短, 控制简便; 处理步骤少, 可省去表调工序, 槽液可重复使用; 有效提高油漆对基材的附着力; 可共线处理铁板、镀锌板、铝板等多种基材。

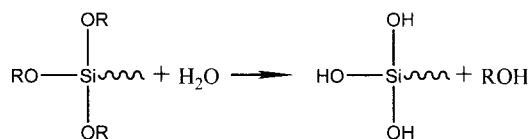
美国已于上世纪 90 年代开始对金属硅烷前处理技术进行理论研究, 欧洲于上世纪 90 年代中期也开始着手对硅烷进行试探性研究。本世纪初, 迫于环保方面的巨大压力, 我国一些研究机构及生产企业也开始着手这方面的研究。

2 作用机理

硅烷含有 2 种不同的化学官能团, 一端能与无机材料(如玻璃纤维、硅酸盐、金属及其氧化物)表面的羟基反应, 另一端能与树脂生成共价键, 从而使 2 种性质差别很大的材料结合起来, 起到提高复合材料性能的作用。硅烷化处理可描述为 4 步反应模型: (1)与硅相连的 3 个 Si-OR 基水解成 Si-OH; (2)Si-OH 之间脱水缩合成含 Si-OH 的低聚硅氧烷; (3)低聚物中的 Si-OH 与基材表面上的 OH 形成氢键; (4)加热固化过程中伴随脱水反应而与基材以共价键连接。

为缩短处理剂现场使用所需的熟化时间, 硅烷处理剂在使用前需进行一定浓度的预水解。

2.1 水解反应



在水解过程中, 硅烷间会发生缩合反应, 生成低聚硅氧烷。低聚硅氧烷过少, 硅烷处理剂现场的熟化时间延长, 影响生产效率; 低聚硅氧烷过多, 则使处理

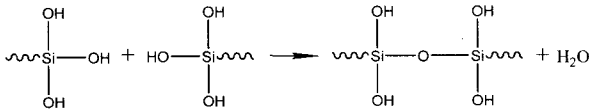
收稿日期: 2009-06-30 修回日期: 2009-07-13

作者简介: 胡虎 (1972-), 男, 四川威远人, 本科, 工程师, 主要从事汽车涂装工艺管理及规划方面工作。

通讯作者: 荣光, 工程师, (E-mail) rg666@vip.sohu.com.

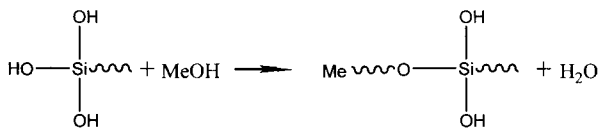
剂浑浊甚至沉淀,降低处理剂稳定性及影响处理质量。

2.2 缩合反应



2.3 成膜反应

成膜反应是影响硅烷化质量的关键步骤,成膜反应进行的好坏直接关系到涂膜耐蚀性及对漆膜的附着力。因此,硅烷化前的工件表面应除油完全。硅烷化前处理最好采用去离子水,进入硅烷槽的工件不能带有金属碎屑或其他杂质,处理剂的 pH 等参数控制也十分重要。



其中 R 为烷基取代基, Me 为金属基材。

成膜后的金属硅烷化膜层主要由 2 部分构成:一是硅烷处理剂在金属表面通过成膜反应形成金属硅烷复合膜,二是通过缩合反应形成大量低聚硅氧烷,从而形成完整硅烷膜。金属表面成膜状态微观模型如图 1 所示。

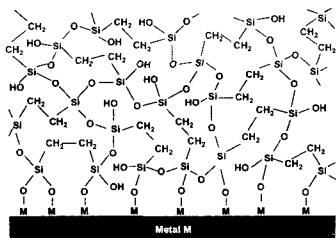


图 1 硅烷化成膜微观状态

Figure 1 Microstate of silanized films

3 硅烷处理与磷化处理的比较

硅烷处理在工位数量、处理条件、使用成本以及与漆膜附着力性能方面优势明显,并且在环保方面更符合国家对涂装生产企业的要求。

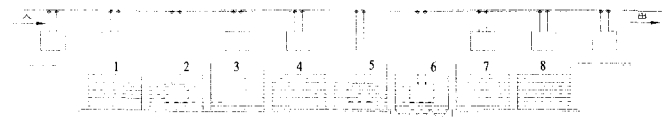
3.1 工位工序

硅烷化处理在操作工艺上有所改进,现有磷化处理线稍加改造即可投入硅烷化生产。传统磷化工艺和硅烷化处理比较列于表 1。由表 1 可知,硅烷化处理与磷化处理相比可省去表调及磷化后 2 道水洗工序。因硅烷化处理时间短,故原有磷化生产线无需设备改造,只需调整部分槽位功能即可进行硅烷化处理:①预脱脂、②脱脂、④水洗保留,③水洗改为脱脂槽,⑤表调、⑥磷化改为水洗槽,⑦水洗改为硅烷化处理,⑧备用。在改换槽位功能的同时,可提高链速进行生产,

提高生产效率。改造后工位设置如图 2 所示。

表 1 磷化与硅烷化处理工位布置的比较
Table 1 Comparison of arrangement of working procedure between phosphating and silane treatment

序号	工序	传统磷化	硅烷化
1	预脱脂	需要	需要
2	脱脂	需要	需要
3	水洗	需要	需要
4	水洗	需要	需要
5	表调	需要	不需要
6	表面成膜	需要	需要
7	水洗	需要	不需要
8	水洗	需要	不需要



1. 预脱脂; 2. 脱脂; 3. 脱脂; 4. 水洗; 5. 水洗; 6. 水洗; 7. 硅烷化; 8. 备用

图 2 改造后用于硅烷化处理的工位布置图

Figure 2 Schematic diagram of arrangement of working procedure after reconstruction for silane treatment

3.2 处理条件

传统磷化处理后的沉渣、含磷及磷化后废水处理等问题,一直困扰着涂装生产企业。随着国家对环保及节能减排的重视程度不断提高,在未来的时间里,涂装行业的环保及能耗问题将会越来越突出。硅烷化处理在此方面有了很大程度的改善。传统磷化处理与硅烷化处理的比较列于表 2。

表 2 磷化与硅烷化处理条件比较
Table 2 Comparison of conditions between phosphating and silane treatment

处理方式	处理温度	处理过程是否产生沉渣	倒槽周期/月	是否需要表调	处理后水洗
传统磷化	35~40℃	是	3~6	是	是
硅烷化	常温	否	6~12	否	否

由表 2 可知,在使用温度方面,由于硅烷成膜过程为常温化学反应,因此在日常使用中槽液无需加热即可达到理想的处理效果,节省了大量能源并减少燃料废气排放。同时,硅烷化反应中无沉淀反应,消除了前处理工序中的固体废物处理问题并有效延长了槽液的倒槽周期。此外,硅烷化处理对前处理工位设置进行优化后,省去了传统表调及磷化后水洗工序,大大减轻了涂装企业的污水处理压力。

3.3 使用成本

使用硅烷化工艺能省去磷化加温设备、除渣槽、板框压滤机及磷化污水处理等设备,减少了初期投入。从表 3 可以看出:在配槽用量方面,硅烷化较磷化减少了 20%~50%;每平方单耗方面,硅烷化的消耗量

为传统磷化的 15% ~ 20%。硅烷化在减少单位面积消耗量的同时，在处理时间上也比磷化有较大幅度的缩短，从而提高了生产率，减少设备持续运作成本。因此，硅烷化处理在生产成本方面有明显的优势。

表 3 磷化与硅烷化处理使用成本比较

Table 3 Comparison of running cost between phosphating and silane treatment

处理方式	配槽用量/ (kg/t)	每公斤浓缩液 处理面积/m ²	处理时间/ min	是否需要 除渣槽
传统磷化	60 ~ 70	30 ~ 40	4.0 ~ 5.0	是
硅烷化	30 ~ 50	200 ~ 300	0.5 ~ 2.0	否

3.4 微观形貌

因为各种磷化及硅烷化的成膜机理大有不同，所以金属表面的膜层状态及形貌也各不相同。图 3 为不同处理工艺所得金属表面的扫描电镜照片。

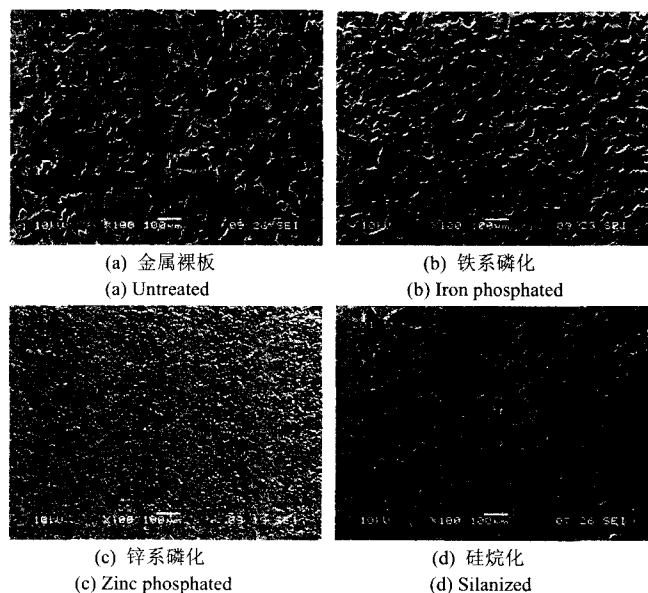


图 3 硅烷化与磷化处理微观形貌比较

Figure 3 Comparison of micro-morphology between phosphating treatment and silane treatment

由图 3 可明显看出，各种处理所得膜层的形貌存在较大差异。锌系磷化液的主体成分是 Zn^{2+} 、 $H_2PO_4^-$ 、 NO_3^- 、 H_3PO_4 、促进剂等，在钢铁件上所形成的磷化膜主要由 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 组成，磷化晶粒呈树枝状、针状，孔隙较多。传统铁系磷化液的主体组成为 Fe^{2+} 、 $H_2PO_4^-$ 、 H_3PO_4 以及其他添加剂，钢铁件上的磷化膜主体组成为 $Fe_3H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ ，磷化膜厚度大、孔隙较多，晶粒呈颗粒状，磷化温度高，处理时间长。硅烷化处理为有机硅烷与金属反应形成共价键，硅烷本身状态不发生改变，因此在成膜后，金属表面无明显膜层物质生成。通过电镜放大观察，金属表面形成了一层均匀的硅烷膜，该膜层较锌系磷化膜薄，其均匀性较铁系磷化膜有很大地提高。

3.5 盐水浸泡试验

冷轧板是目前汽车零部件企业用得最多的金属材料，但冷轧板没有类似于镀锌板的镀锌层、热轧板的氧化皮或铝板的氧化膜保护，因此冷轧板的耐腐蚀性能依赖于涂装的保护。对已涂覆冷轧板试片进行 500 h 盐水 ($w = 5\%$) 浸泡试验，检验其耐盐水性能，膜层平均厚度控制在 $(50 \pm 2) \mu m$ 。试验结果表明，在盐水浸泡 500 h 后，各种处理的试片都无变化。由此可知，各种处理方式对工件的耐盐水腐蚀性能无明显差别。为检验各种处理工艺的附着力表现，对经过 500 h 盐水 ($w = 5\%$) 浸泡试验后的试片进行附着力比较实验，结果如图 4 所示。

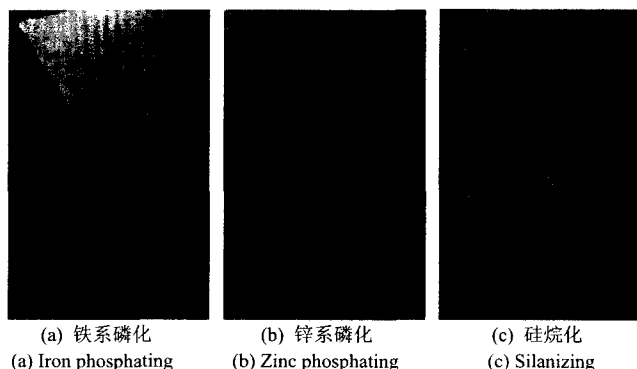


图 4 500 h 盐水浸泡后膜层附着力比较

Figure 4 Comparison of film adhesion after immersing in brine for 500 h

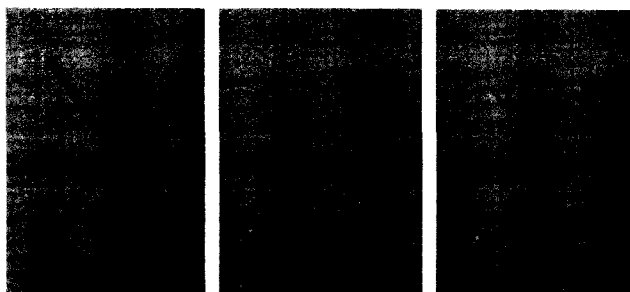
从图 4 可以看出，铁系磷化为大面积可剥离，而锌系磷化与硅烷化处理板其可剥离宽度基本为零，故锌系磷化和硅烷化处理所得膜层与漆膜的附着力相当，均明显优于铁系磷化。

3.6 盐雾试验

镀锌板因其本身具有较高的耐腐蚀性能，目前已被广大高质量汽车零部件企业所采用。为检验硅烷化处理在镀锌板耐腐蚀性能以及附着力上的表现，根据 GB/T 10125-1997 《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》对镀锌片进行 500 h 中性盐雾试验，试片膜层平均厚度为 $(70 \pm 2) \mu m$ 。试验后对镀锌板进行附着力比较，同样用划刀沿划叉部位向边缘部位剥离，考察其可剥离宽度。试验结果如图 5 所示。从图 5 可以看出，普通锌系磷化可剥离宽度最大，镀锌专用磷化可剥离宽度较普通锌系磷化小，硅烷化可剥离宽度几乎为零，附着力表现最佳。因此，硅烷化处理可显著提高镀锌板与漆膜间的附着力，提高镀锌涂装产品的质量。

3.7 温水浸泡

铝及铝合金材料本身具有重量轻、高强度等优点。



(a) 普通锌系磷化 (a) Ordinary zinc phosphating
(b) 镀锌专用磷化 (b) Specified phosphating for zinc plating
(c) 硅烷化 (c) Silanizing

图5 500 h 盐雾试验后附着力比较

Figure 5 Comparison of film adhesion after salt spray test for 500 h

传统的铝材表面处理主要为阳极氧化和铬钝化 2 种。但阳极氧化处理存在使用成本高、设备投入大等缺点，而铬钝化本身存在对环境的巨大危害性。硅烷处理本身为环保型处理产品，对环境友好，同时使用成本与铬钝化相当，大大低于阳极氧化的成本，因此可作为铝件涂装前处理的理想替代产品。

根据 GB/T 1720-1979 《漆膜附着力测定法》对铝板进行不同处理并涂覆聚酯粉末涂料，平均厚度控制在 $(50 \pm 2) \mu\text{m}$ ，在 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的温水中浸泡 1 200 h 后，对其进行划圈试验，结果如图 6 所示。



(a) 未处理 (a) Untreated
(b) 铬钝化 (b) Chromate passivated
(c) 硅烷处理 (c) Silanized

图6 1 200 h 温水浸泡试验后附着力比较

Figure 6 Comparison of film adhesion after immersing test in warm water for 1 200 h

按照 GB/T 1720-1979 《漆膜附着力测定法》对试验结果进行评级，未处理板为 7 级，铬钝化板为 4 级，硅烷处理板为 1 级，硅烷处理后的漆膜附着力最佳。

4 硅烷处理线设计

4.1 硅烷处理喷淋线设计

脱脂剂采用无磷液体脱脂剂，温度 $40 \sim 45^\circ\text{C}$ ，表面成膜工序采用硅烷处理剂。

4.2 工艺流程

4.2.1 冷轧板、镀锌板、铝板浸泡线

预脱脂—脱脂—水洗—水洗—(纯水洗)—硅烷处理—烘干—喷粉。

4.2.2 镀锌板、铝板浸泡线

预脱脂—脱脂—水洗—水洗—(纯水洗)—硅烷处理—烘干—喷粉。

4.2.3 冷轧板喷淋线

冷轧板本身没有镀锌层或表面氧化膜的保护，在工序间容易返锈。可对冷轧板喷淋线工艺流程进行改进，硅烷化处理前增加一步较低浓度的预硅烷处理工序。其工艺流程如下：

预脱脂—脱脂—水洗—水洗—(纯水洗)—预硅烷处理—硅烷处理—烘干—喷粉。

注：无纯水洗时，防腐性能会有所降低。

4.3 喷淋硅烷处理工艺参数表

硅烷喷淋涂装前处理工艺参数列于表 4。

表4 硅烷喷淋涂装前处理工艺参数

工位	处理方式	$\theta/^\circ\text{C}$	t/s	P/MPa	加热方式	喷嘴
预脱脂	喷淋	$40 \sim 45$	≥ 90	$0.12 \sim 0.20$	板式	“V”型
					换热器	喷嘴
脱脂	喷淋	$40 \sim 45$	≥ 120	$0.12 \sim 0.20$	板式	“V”型
					换热器	喷嘴
水洗	喷淋	常温	≥ 30	$0.12 \sim 0.20$	无	“V”型 喷嘴
水洗	喷淋	常温	≥ 30	$0.08 \sim 0.13$	无	“V”型 喷嘴
纯水洗	喷淋	常温	≥ 20	$0.08 \sim 0.13$	无	雾化喷嘴
硅烷处理	喷淋	常温	≥ 20	$0.08 \sim 0.13$	无	雾化喷嘴
烘干			$110 \sim 140$	≥ 600		

4.4 浸泡硅烷处理工艺参数表

硅烷浸泡涂装前处理工艺参数列于表 5。

表5 硅烷浸泡涂装前处理工艺参数

工位	处理方式	$\theta/^\circ\text{C}$	t/s	加热方式
脱脂	浸泡	常温	适宜	无
水洗	浸泡	常温	≥ 30	无
水洗	浸泡	常温	≥ 30	无
纯水洗	浸泡	常温	≥ 20	无
硅烷处理	浸泡	常温	≥ 20	无
晾干或烘干			$110 \sim 140$	适宜

5 典型硅烷处理使用方式

硅烷处理的典型工艺列于表 6。所列工艺均可在常温下进行，pH $5.0 \sim 6.8$ ，采用浸泡、喷淋或滚涂的处理方式，槽体材料可用不锈钢、玻璃钢或塑料。

表6 典型硅烷处理工艺

Table 6 Typical process of silane treatment

工艺	硅烷处理剂用量	t/s	适用范围
1	5.0%	$5 \sim 120$	钢铁件
2	2.0%~3.0%	$5 \sim 120$	镀锌件、铝件
3	1.0%~2.0%	$5 \sim 120$	不锈钢件
4	0.5%~1.5%	$5 \sim 60$	磷化后钝化

(下转第 75 页)

3 烧结铂铱合金电极在电解水装置中的应用

3.1 超酸性水

超酸性水被誉为 21 世纪超强绿色消毒水。其特点主要有:

(1) 快捷的杀菌能力。一般细菌能在 5 s 内杀灭; 乙肝病毒、结核病菌可在 2.5 min 内杀灭; 最难杀灭的病菌, 如枯草芽孢杆菌, 在 5 min 内可杀灭。

(2) 高效的有效氯。有效氯质量浓度为 40 mg/L 的强酸性电解水与 1 000 mg/L 次氯酸钠溶液的杀菌能力完全相当, 即强酸性电解水中有效氯的杀菌能力是次氯酸钠杀菌能力的 25 倍。

(3) 环境污染小。以往的消毒液消毒杀菌效果好, 则必然浓度高、残留量大, 所以对人体和环境危害大; 但强酸性电解水不同, 尽管它的杀菌效果很好, 但所含有效氯的浓度却很低, 仅是同等杀菌能力的次氯酸钠的 1/25, 所以对人体和环境危害大大减小。

(4) 安全性高。强酸性电解水在中国和日本先后进行过对志愿者急性口服毒性、皮肤一次性刺激性及皮肤累积刺激性、口腔黏膜刺激性等 12 项安全性试验, 均获得良好成绩, 被判断为高安全性的消毒剂。

3.2 超碱性水

我国某农业大学用电解装置生产的碱性电解水及酸性电解水对蔬菜浸泡处理后测定蔬菜的农药含量, 结果表明生产的电解水在一定程度上可以消除蔬菜的农药残留。实验所用的农药为农业生产中常用以及农药残留检出率较高的乙酰甲胺磷、敌敌畏、甲胺磷和氧乐果。实验采用 3 种市场农药残留检出率较高的蔬菜为检测对象, 分别为: 韭菜、油菜和大白菜。

将试样蔬菜去掉非可食用部分并洗净晾干后, 分别称取 1 000 g 完全浸泡于 5 000 mL 的 4 种农药溶液中 1 h, 取出晾干。再将试样蔬菜用 500 mL 不同浸泡液在 1 000 mL 烧杯中浸泡 30 min 后, 取出晾干。处理

后的样品分别提取其农药残留成分, 采用气相色谱进行分析, 实验结果见表 1。

表 1 不同浸泡处理后蔬菜中的农药残留率
Table 1 Residual of pesticides in vegetable after immersion in different media

农药残留率	蔬菜	处理方式			
		自来水	洗涤剂	酸性水	碱性水
w(乙酰甲胺磷)/%	油菜	78	47	26	15
w(氧乐果)/%	油菜	85	88	38	26
w(甲胺磷)/%	油菜	81	63	29	23
w(敌敌畏)/%	油菜	82	79	52	42
w(敌敌畏)/%	大白菜	82	60	23	18
w(敌敌畏)/%	韭菜	84	72	36	34


从表 1 可以看出, 在除去蔬菜残留农药量上, 用碱性水处理的效果最佳, 自来水处理效果最差。

3.3 烧结铂铱合金电极的应用

超酸性水电解装置使用 0.1% (质量分数) 盐水可电解产生 pH 小于 2.7 的超酸性水, 氧化还原电位 (ORP) 不小于 +1 100 mV, 有效氯质量浓度为 50 ~ 80 mg/L。

超碱性水电解装置装有 28 块烧结铂铱合金电极, 产水量达 1 t/h。其工作原理类似于超酸性水电解装置, 可制得 pH 大于 11, ORP 值在 -900 mV 以上的超碱性水。

由于电解装置的阳极室产生 pH 小于 2.7 的强酸性水, 阴极室产生 pH 大于 11 的强碱性水, 因此电极要具有耐强酸、强碱作用。而且电解装置每隔 1 h 倒向 1 次, 阳极变成阴极、阴极变成阳极, 因此要求电极的正反向电解能力强。

实践证明, 烧结铂铱合金电极能满足上述要求, 目前已具有一定规模地安装在电解水装置中。 

参考文献:

- [1] 张招贤, 蔡天晓. 钛电极反应工程学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [2] 张招贤, 赵国鹏, 罗小军, 等. 钛电极学导论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [3] 张招贤. 电催化科学[M]. 广州: 广东科技出版社, 2007.
- [4] 张招贤. 钛电极工学[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2003.

[编辑: 吴杰]

(上接第 73 页)

6 硅烷化性能检测

6.1 漆膜耐蚀性


按 GB/T 14293-1998 《人造气氛腐蚀试验 一般要求》和 GB/T 10125-1997 《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》进行检测。

6.2 漆膜附着力

按 GB/T 9286-1998 《色漆和清漆 漆膜的划格试验》、ASTM D 3359 *Standard Test Methods for*

Measuring Adhesion by Tape Test、GB/T 5270-1985 《金属基体上的金属覆盖层 电沉积和化学沉积层 附着强度试验方法评述》、GB/T 1720-1979 《漆膜附着力测定法》进行检测。

6.3 漆膜耐水性

按 GB/T 5209-1985 《色漆和清漆 耐水性的测定 浸水法》进行检测。 

[编辑: 吴定彦]