硅烷成膜原理及常见问题的控制措施

崔　昆
（沈阳化工大学材料科学与工程学院，沈阳 110142）

摘要： 介绍了硅烷薄膜成膜原理，阐述了薄膜工艺在涂装技术以及环保方面的优点，结合生产线的应用情况，总结了薄膜前处理出现的常见问题并给出了相应对策。

关键词： 涂装技术；薄膜前处理；成膜原理；控制措施

中图分类号：TQ639　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1007-9548(2024)12-0030-03

Principle of Silane Film Formation and Control Measures for Common Problems

CUI Kun
(Shenyang University of Chemical Technology, School of Materials Science and Engineering, Shenyang 110142, China)

Abstract: This article introduces the principle of silane film formation and elaborates on the advantages of film technology in coating technology and environmental protection. Combined with the application of production lines, common problems in film pretreatment are summarized and corresponding countermeasures are provided.

Key words: painting technology; film pre-treatment; film formation principle; control measures

0　引言

近年来，我国倡导建立文明健康、绿色环保型社会，并提倡企业节能减排，资源循环利用。当前，国内涂装前处理行业很多采用磷化处理方式，但是传统磷化处理缺点明显，磷化液中含有大量重金属离子和磷酸盐，这些成分会对环境造成危害。磷化处理一般需要加热，会产生大量磷化渣并沉积，磷化工艺流程复杂且生产成本较高。随着国家环保要求日益严格，急需绿色工艺取代磷化处理。

薄膜前处理工艺无疑是对传统磷化工艺的革新。其在节能和环保方面优势显著，适用于冷轧板、镀锌板和铝合金板共线处理。薄膜前处理工艺施工简单，生产成本低且节能环保，其良好的薄膜耐蚀性能够满足产品要求，薄膜前处理工艺必然更适应涂装行业的发展。

1　薄膜前处理工艺

近年来，为了提高金属的耐蚀性能和附着力，无机反应和有机反应的结合是薄膜前处理技术的发展热点。目前涂装行业内常见的薄膜前处理方式有两种，即酸性硅烷和碱性硅烷。

酸性硅烷为有机硅烷薄膜和无机锆系薄膜复合前处理工艺，因水溶液呈酸性所以叫酸性硅烷或锆系薄膜硅烷。硅烷薄膜是无机氟锆酸、氟锆酸盐、胶体氧化锆和有机氧化硅烷的杂化物体系膜。无机和有机两类反应在转化成膜过程中相互作用，最终在金属表面形成沉积层，即包含无机和有机的复合薄膜。碱性硅烷为有机硅烷表面处理工艺，也有着良好的防锈能力和耐盐雾性，随着科学技术的发展，两种硅烷材料已在涂装行业中被广泛应用。

1.1　锆系硅烷复合薄膜前处理工艺原理

锆系薄膜前处理工艺的成膜原理为金属表面在槽液中发生原电池化学反应，金属底材作为原电池的阳极，氧化锆等化学物质作为原电池的阴极[1]，金属底材上的阴极表面附近槽液 pH 升高。氧化锆等化学物质通过原电池反应沉积在金属底材表面，生成附着力较强的致密锆系膜，可以为金属板材提供良好的附着力和耐蚀性能，其工艺原理见图 1。

收稿日期： 2024-03-18

作者简介： 崔昆（1990— ），男，硕士，工程师，主要从事涂装前处理产品的研发和技术服务工作。E-mail：cuikun0406@163.com。

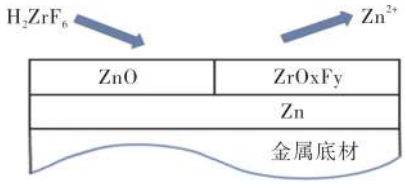

图 1　锆系薄膜前处理工艺原理

槽液的主要组成部分是硅烷偶联剂 Z—$(CH_2)n$—$Si(X)_3$，其中 X 是一种具有可水解性的基团，而 Z 则是一种具有特定功能的有机官能团。在槽液中，氟锆酸盐和氟锆酸水解后，槽液为弱酸性稳定溶液，金属板材在弱酸性槽液中不断酸蚀，生成金属的氢氧化物，pH 也逐渐升高，原先稳定分散的氟硅酸根变得不稳定而逐级分解，最终也以锆的氧化物及其水合物形态在金属表面沉积，在金属表面形成纳米级的沉积层。

可水解官能团 X 水解生成硅醇，硅醇与金属表面的氧化物或羟基由于化学键的作用吸附在一起，通过脱水缩合反应形成结合力很强的 Si—O—M（M 为金属），并且形成了 Si—O—M 三维网状结构，从而使得其中的硅烷分子得以交联缩聚，最终产生了具有三维网络的硅烷膜[2]。硅烷膜的网状结构和 Si—O—M 共价键的存在使得它们之间的联系更加牢固，而改性水基有机硅树脂则可以极大地填补金属表面的细小孔隙，因此，硅烷膜可以被视为一种高效的复合薄膜。有机官能团 Z 的存在使得它们之间的结合更加紧密，从而大大提高了电泳及喷涂后的漆膜的附着力。

1.2　有机硅烷表面处理工艺原理

有机硅烷表面处理的工艺原理主要为槽液中的硅烷偶联剂在金属表面的吸附和交联反应且槽液呈碱性加上成膜助剂的辅助效果[3]，有机硅烷分子与金属板材表面发生吸附后会形成一层均匀的薄膜，有效增强了附着力，同时增加了耐腐蚀性，保护金属表面免受化学侵蚀。

2　硅烷前处理工艺与传统磷化工艺的比较

与传统的磷化工艺相比，硅烷前处理工艺没有表调工序，工艺流程相对简单，其硅烷成膜膜厚在 50~200 nm，仅为 3 元锌系磷化膜厚（1~3 μm）的 1/40~1/10[4]。现选择 3 个不同工厂的前处理工艺流程及参数进行对比。

工厂 1 采用的酸性硅烷处理工艺流程为：上件→热水洗→预脱脂→脱脂→自来水洗→纯水洗→硅烷→纯水洗→纯水洗→烘干，参数详情见表 1。

工厂 2 的碱性硅烷处理工艺流程为：上件→预脱脂→脱脂→自来水洗→纯水洗→硅烷→烘干，参数详见表 2。

工厂 3 的磷化工艺流程为：上件→热水洗→预脱脂→脱脂→自来水洗→自来水洗→表调→磷化→自来水洗→纯水洗→电泳→烘干，参数详见表 3。

表 1　工厂 1 酸性硅烷工艺流程参数

工艺参数	热水洗	预脱脂	脱脂	自来水洗	纯水洗	硅烷	纯水洗	纯水洗	烘干
浓度/%		3	2			3			
温度/℃	40~50	40~50	40~50	常温	常温	常温	常温	常温	120~140
时间/min	1	3	3	1	1	3	1	1	
控制参数	浊度：<20 NTU	游离碱：30~36 pt	游离碱：22~24pt	pH：7~9	pH：7~8	pH：4.5~5.5	pH：6~7	pH：6.5~7	

表 2　工厂 2 碱性硅烷工艺流程参数

工艺参数	预脱脂	脱脂	自来水洗	纯水洗	硅烷	烘干
浓度/%	3	2			3	
温度/℃	40~50	40~50	常温	常温	常温	80~90
时间/min	1.5	1.5	0.5	0.5	1.5	
控制参数	游离碱：20~24 pt	游离碱：16~20 pt	pH：7~9	pH：7~8	pH：8~9	

表 3　工厂 3 磷化工艺流程参数

工艺参数	热水洗	预脱脂	脱脂	自来水洗	自来水洗	表调	磷化	自来水洗	纯水洗	烘干
浓度/%		2	3			3	3			
温度/℃	40~50	40~50	40~50	常温	常温	常温	40~50	常温	常温	120~140
时间/min	1	2	4	2	2	1	3	1	1	
控制参数	浊度：<20 NTU	游离碱：33~39 pt	游离碱：29~34 pt	pH：7~9	pH：7~8	pH：8~9.5	pH：3~4	pH：6~7	pH：6.5~7	

磷化槽液温度要求为40~50 ℃，生产过程中需要持续加热保持工艺温度，从表中看出硅烷槽液不需加热，常温即可反应。磷化的产渣量明显高于硅烷，尤其是在轻量化铝车身工厂，需要安装磷化渣处理设备，并且磷化渣极易堵塞管路和喷嘴，每年至少需要清洗槽体和管路1次，而硅烷只需要用水洗槽壁浮渣即可。在工厂3生产时，磷化槽循环泵需要开启至少4个，而工厂1的硅烷槽只需开启2个。

3　硅烷槽液的常见问题及控制措施

3.1　硅烷槽液参数的检测项目与日常维护

因硅烷的成膜原理决定了其最佳的使用环境是纯水，槽液中其他离子的存在无疑会影响硅烷的成膜。随着大量工件的生产，槽液也不断被消耗和带出，加之工件上铁离子不断进入槽液，因此日常的硅烷槽液参数检测显得格外重要。某工厂硅烷槽液检测参数见表4。

表4　某工厂硅烷槽液检测参数

项目	参数范围
槽液温度/℃	15~35
pH	4.5~5.5
电导率/(μS·cm^{-1})	<3 500
浊度/NTU	<20
铁离子含量/(mg·L^{-1})	<30
活化点/(mol·L^{-1})	5~7

日常检测槽液参数发生变化，需及时补加新液和纯水置换，建议每2个月倒槽1次，根据实际生产消耗量确定。如槽液变黄或铁离子超标，需加入铁离子螯合剂对槽液处理，再进行倒槽，最后需要补加原液至参数范围方可继续使用。

3.2　硅烷成膜不均匀

由于硅烷成膜的特殊性，成膜厚度非常薄，很难遮盖底材缺陷，对金属基材表面的清洁度要求非常高，所以需要更高效更环保的脱脂工艺。一般情况下，工件表面清洗不干净存在杂质或金属表面脱脂槽液残留，会导致成膜不均匀。硅烷成膜质量对输送设备稳定性要求也比较高，工件滞留槽液内时间过长，增加金属表面硅烷膜重，甚至会导致金属工件报废。当设备故障停线时，需要同时停止硅烷槽循环泵的使用，可减少不必要的损失。

3.3　硅烷成膜过程中闪锈

工件硅烷生锈分两种情况，一种是硅烷处理前生锈，另一种是硅烷处理后生锈。硅烷处理前生锈首先排除工件自带锈蚀，可以确定工件除油不彻底、工件表面脱脂液有残留或者沥水时间过长。首先检测脱脂槽液的参数和漂洗喷淋嘴的方向，脱脂液需要日常检测游离碱度和总碱度，及时补加新液置换旧液。漂洗后，工件沥水时间一般不超过2 min，通常采用脱脂槽加强防锈能力、更换漂洗水或者漂洗水中补加防锈剂的方式解决。硅烷处理后生锈，一般是槽液污染严重或者酸性硅烷串液到漂洗槽，漂洗工件时产生了锈蚀。如果涂装工厂有电泳工序，一般都会在前处理出口到电泳进口之间加装雾化加湿设备，这样能够有效避免工件电泳前锈蚀。

3.4　酸性硅烷成膜后的电泳泳透力下降

冷轧板在锆系复合薄膜工艺处理后，呈现金黄色的锆系膜。因硅烷成膜比磷化膜薄很多，所以金属工件电阻下降，在同等电压下，金属工件表面电泳漆上膜速度快，导致工件内腔电泳不良，泳透力下降。这时必须将电泳漆的品种与电泳施工参数进行调整，才能提升泳透力，来达到与磷化前处理电泳涂装工艺一样的泳透力。

3.5　槽液其他异常情况的处理

锆系硅烷复合技术虽然在常温条件下可反应，但当硅烷槽液温度超过40 ℃时，硅烷的反应速率过快，硅烷成膜疏松且结合力变差，尤其是在夏天气温越来越高，控制好槽液温度也是硅烷成膜质量的关键。

另外，硅烷槽液中因含有有机硅树脂，极易孳生菌类，需要定期采用杀菌剂杀菌，双氧水是个不错的选择。为了防止细菌的滋生，应该定期对纯水槽进行消毒，并且在生产过程中加强卫生管理。

4　结语

本文详细介绍了薄膜前处理的工艺原理，薄膜前处理在提高产品质量、生产效率和环保方面都具有重要意义，但在成膜质量控制方面相比磷化成膜要更加严格按照要求进行管理。目前，薄膜前处理技术已经非常成熟，并在涂装行业中被广泛应用，通过不断创新和优化工艺，可以进一步提升其应用效果和优势。

参考文献：

[1] 苗天浩，刘春良，赵志英，等.浅谈硅烷、锆系薄膜前处理工艺的应用[J].上海涂料，2019(1)：20-24.

[2] 李定磊，吴吉霞.涂装薄膜前处理工艺关键技术研究[J].涂层与防护，2022(9)：10-13.

[3] 朱晓萍，陈爽，齐立新，等.新型碱性硅烷处理剂在汽车涂装行业的应用[J].电镀与涂饰，2020(6)：336-338.

[4] 周杰，陈杰，成亚君.硅烷薄膜前处理技术在大众集团的应用[J].汽车工艺与材料，2023(11)：14-17.