

浅谈硅烷薄膜技术在前处理的应用与管理

李文鹏, 曹克, 赖云飞, 周磊, 王勉, 孔明, 庄凯, 张龙

(零跑科技股份有限公司, 浙江金华 321000)

摘要: 在汽车涂装行业向绿色、高效转型的浪潮中, 硅烷薄膜技术凭借环保无污染、能源消耗低及现场管理便捷等突出优势, 迅速成为行业新宠。本文深度聚焦硅烷薄膜技术核心管理参数, 包括活化点、pH、电导率、氟离子与铜离子含量, 系统阐释各参数对薄膜性能及涂装质量的决定性影响。通过精准管控策略, 如实时监测、动态调整等, 确保工艺稳定性。此外, 针对薄膜缺陷、参数异常等现场难题, 提出科学解决方案与预防机制, 为汽车涂装企业优化硅烷薄膜技术提供实用指南。

关键词: 硅烷; 管理参数; 研究应用

中图分类号: TQ639

文献标志码: A

文章编号: 1007-9548(2025)06-0012-04

The Application and Management of Silane Film Technology in Pretreatment

LI Wen-peng, CAO Ke, LAI Yun-fei, ZHOU Lei, WANG Mian, KONG Ming, ZHUANG Kai, ZHANG Long

(Lingpao Technology Co., Ltd., Jinhua 321000, Zhejiang, China)

Abstract: In the wave of the automotive coating industry's transformation towards green and efficient development, silane film technology has rapidly become a new favorite in the industry due to its outstanding advantages such as environmental friendliness, no pollution, low energy consumption, and convenient on-site management. This article deeply focuses on the core management parameters of silane film technology, including activation point, pH value, electrical conductivity, fluoride ion and copper ion contents, and systematically explains the decisive influence of each parameter on the film performance and coating quality. Through precise control strategies, such as real-time monitoring and dynamic adjustment, the stability of the process is ensured. In addition, for on-site problems such as film defects and abnormal parameters, scientific solutions and prevention mechanisms are proposed to provide practical guidelines for automotive coating enterprises to optimize silane film technology.

Key words: silane; management parameters; research and application

0 引言

无磷技术是在磷化技术的基础上发展起来的, 磷化技术的应用起源于 19 世纪 60 年代, 至今已有 150 多年的历史, 但是随着前处理水平的提高, 以及社会对环境 and 可持续发展越来越多的关注, 磷化技术的弊端也越来越突出。用于替代磷化的更环保的技术也引起了各地政府、学者及实际使用者的关注。在 20 世

纪 70 年代, 铅盐技术, 首次在铝制品易拉罐上应用成功, 标志着磷化技术垄断市场的结束。到了 2003 年左右, 另一种新技术, 硅烷技术, 也发展起来, 并有了实际的应用。随着人们对无磷技术认识的加深和实际应用案例的增多, 无磷技术也在持续地改进, 到 2007 年左右, 硅烷技术开始在整车行业得到应用。本文根据硅烷技术应用现状, 进行硅烷技术应用特点及工艺管理相关探讨。

1 硅烷薄膜技术特点

1.1 硅烷薄膜技术的优点

1) 硅烷薄膜技术形成的涂层可以替代传统的磷化膜, 磷化膜的膜重通常为 2~3 g/m², 硅烷涂层的膜重为

收稿日期: 2024-03-08

作者简介: 李文鹏(1986—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事汽车涂装现场工艺、新车型导入等相关工作。E-mail: li_wenpeng@leapmotor.com。

0.1 g/m², 膜重相差 20 倍左右, 单车物料消耗大大降低。

2) Si—O—Me 共价键分子之间的结合力很强, 与板材的结合力增强, 性能稳定, 可以提高产品的防腐蚀能力。

3) 施工性强, 槽液由双组液体液配比形成, 仅需要控制 pH、活化点和电导率, 无需像磷化工艺一样, 要控制游离酸、总酸、促进剂、锌、镍、锰的含量和温度等诸多参数, 易于生产控制调整。

4) 可以在室温或低温环境下施工, 减少设备投入费用, 降低动能消耗。

5) 成膜过程产生废渣量比磷化工艺少, 无需大型除渣机, 减少设备投入和后期耗材更换维护成本。

6) 由于泵数量的减少和电机功率的降低, 可节约 30% 的电能。

7) 成膜时间短, 只有磷化成膜时间的一半, 因此可以减少槽体的长度, 减少投入, 提高产量。

8) 优异的环保性能, 由于硅烷材料中不含有 P、N 等使自然水发生富营养化的元素, 无废渣等危废产生, 且产生的废水 COD 处于相对较低的水平, 降低了废水废渣处理成本。磷化和硅烷废水指标对比见表 1。

表 1 磷化和硅烷废水指标对比

指标	三级排放标准 ^①	新配磷化槽液	新配硅烷槽液
总磷(以 P 计)/×10 ⁻⁶	≤0.3	约 6 000	0
总镍/×10 ⁻⁶	≤1.0	约 400	0
总锌/×10 ⁻⁶	≤5	约 1 000	0
总锰/×10 ⁻⁶	≤5	约 200	约 50
总铜/×10 ⁻⁶	≤2	约 0	约 3
COD/×10 ⁻⁶	≤120	约 1 000	约 160
NO ²⁻ /×10 ⁻⁶		约 300	约 0
氨氮/×10 ⁻⁶	≤25	约 150	约 1
氟化物/×10 ⁻⁶	≤20	约 180	约 80

注: 控制要求参照 GB 18918—2002《城镇污水处理污染物排放标准》中一级 A 类排放标准, 其中氟化物指标参照 GB 8978—1996《污水排放综合标准》中一级排放标准。

9) 多金属处理工艺: 冷轧板、热镀锌板、电镀锌板、涂层板、铝等不同板材可混线处理, 兼容性强。

10) 工艺简单, 流程短, 可以减少设备维修量, 不需要维护表调、钝化、大型除渣机等设备, 也不需要定期对槽体易结渣堵塞的管路和喷嘴等进行酸洗除渣清理。

11) 与原有磷化工艺设备兼容, 不需要进行设备改造, 可直接替换磷化工艺。

12) 室体长度缩减: 无需表面调整和钝化工序, 新

建生产线可减少占地面积和基础设施及设备投资。

1.2 硅烷薄膜技术的缺点

1) 虽然硅烷工艺非常简单稳定, 但是在应用过程中还是需要专业的技术支持才能达到规定的防腐效果、油漆结合力及工艺适应性。硅烷工艺应用过程中首先要重视的就是脱脂。由于磷化工艺是在较高的温度(45 ℃)和较低的 pH(3.0 左右)条件下进行的, 车身表面的污物及油脂在这种温度和 pH 条件下还可被进一步清洗除去。而硅烷工艺的条件是常温和室温, pH 为 4.5 左右, 这种条件下基本上不具备进一步除油的可能性。这就意味着, 硅烷工艺对脱脂的要求非常高。必须选择高效环保的脱脂产品, 合理的脱脂工艺布局以达到优异的脱脂效果。

2) 脱脂后水洗效果对涂装质量的影响非常大, 水洗工艺中可以使用特殊的化学试剂, 防止闪锈。

3) 硅烷工艺中需要使用纯净水, 脱脂水洗后最好加 1 道纯水洗工序, 以减少对硅烷槽液的污染。硅烷槽和后续的水洗均需要采用纯净水。

4) 硅烷处理后电泳的泳透力与磷化工艺不同。由于硅烷膜层厚度低于磷化膜层厚度, 硅烷膜层的电阻率明显低于磷化膜层, 因而阴极电泳的表面成膜厚度将会变厚。车身内腔的有效电压由于法拉第效应会下降, 所以电泳在内腔表面就可能难以达到膜厚标准要求。目前 PPG、BASF、DuPont 等公司有与硅烷技术相匹配的电泳漆, 硅烷处理后电泳的泳透力可以做到与磷化工艺相当, 它可以增强涂装后的有机涂层附着力和耐腐蚀性能。

2 硅烷薄膜工艺管理

2.1 硅烷成膜机理

硅烷整个成膜过程主要分为 3 个过程:

1) 氟锆酸盐水解后, 形成稳定的弱酸性(pH 为 4.5)槽液, 车身进入槽液中, 基材表面在酸性环境中发生氧化反应, 产生大量铁离子, 氢根离子得电子, 进而在基材表面产生大量氢氧根离子, 在基材表面形成一层碱性环境;

2) 在碱性环境下, 氟锆酸根离子会变得不稳定, 进而以氧化锆晶体或氢氧化锆的向基材沉积;

3) 与此同时硅烷偶联剂水解生成的硅羟基在基材表面碱性环境下, 一方面与金属发生缩合反应, 以 Si—O—Me 的共价键的形式连接在一起, 同时硅羟基之间发生缩合, 以 Si—O—Si 的共价键的形式沉积到基材中, 第 2 步和第 3 步是同步进行的, 硅烷形成三维网状结构的涂层, 氧化锆晶体进行涂层填充。

利用氟锆酸盐的水解反应促使硅烷在金属基材表面形成一种超薄的类似磷化晶体的三维网状结构的有

机涂层,同时硅烷间通过缩聚形成 Si—O—Si 网状结构与金属表面由 Si—O—Me 共价键连接,形成一种化学性质稳定、性能良好的金属表面硅烷薄膜。

2.2 主要管控参数

结合反应机理,在生产过程影响反应过程的主要参数如下。

1)活化点:用于检测氟锆盐浓度的参数指标,也是影响成膜反应速率的主要参数之一;

2)氟离子:氟锆酸水解产物,提供弱酸性环境的关键离子,氟离子过低,无法提供弱酸性环境,反应无法进行,含量过高,氟锆盐水解,抑制成膜的同时,还会导致车身基材的过酸腐蚀;

3)硅烷槽液酸性环境的管控指标:随活化点提高,pH 会降低,生产过程我们通常在补加主要成膜药剂的同时,辅助补加提升 pH 的药剂,维持 pH 的稳定;

4)电导率:用于体现槽液内盐浓度的参数,一般要求低于上限,确认槽液离子污染情况,过多的杂质离子会影响成膜质量;这也是我们在硅烷前的水洗均使用纯水的原因;

5)铜离子:起到促进硅烷成膜,提高致密性,对电泳粗糙度有一定的贡献度。

以上主要参数除活化点需要滴定外,其他参数均可实现仪器简易测定,相对更容易管控。

2.3 硅烷前车身防锈管理

在对硅烷槽液进行管理同时,其前序的水洗防锈同样至关重要,由于硅烷成膜薄,无法做到对基材缺陷或锈点的遮盖或清除,车身防锈是获得良好的硅烷薄膜的前提。

硅烷前水洗过程属于中碱性,所以板材在水洗中的生锈就属于吸氧腐蚀,考虑水洗过程中的锈蚀过程。

1)氧穿过空气/溶液界面进入溶液;2)在溶液对流作用下,氧迁移到阴极表面附近;3)在扩散层内,氧在浓度梯度作用下扩散至阴极表面;4)在阴极表面氧分子发生还原反应-氧的离子化。

硅烷前的水洗的槽液流速、氧饱和度、温度、盐浓度恰恰满足了吸氧腐蚀的条件,对吸氧腐蚀均起到加速的作用,所以当板材表面的油污被脱脂清洗干净后,裸露的板材在不添加防锈剂的情况下,返锈无法避免。因此添加防锈剂成为硅烷前水洗防锈控制的必要手段。我们的水洗槽液管理中一般会在脱脂后、硅烷前的各道水洗中加入一定浓度的封闭剂,防止车身生锈。

3 硅烷前处理设备保障

3.1 前处理工艺流程

涂装采用的硅烷体系前处理工艺布置,由焊装进入,经预清理、洪流热水洗、预脱脂、脱脂、水洗 1、水洗

2、纯水洗、硅烷、纯水洗(喷淋)、纯水洗(浸洗)转至电泳。

3.2 脱脂工序

在脱脂工序我们配置的辅助设备包括:悬液分离器、纸袋式压滤机、油水分离器等,这部分设备可以有效的降低脱脂槽体内部的铁屑、颗粒等杂质,同时油水分离器可以有效的降低槽体内部的油污,保证车身的清洗能力不下降。

3.3 水洗工序

水洗槽部分增加了加料设备,主要是为了向水洗中补加防锈剂产品,保证车身在前处理过程中不生锈,提高硅烷的成膜效果。并且水洗槽的加料最好使用自动滴加泵,因为防锈剂的用量较小,一次性加入会造成参数不稳定,自动滴加泵可以有效地保证水洗槽液参数的稳定和车身的过程防锈。

3.4 硅烷工序

硅烷槽需要使用板框压滤机,保证硅烷槽液的洁净,硅烷生产过程中会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶状物的渣,会造成槽液发黄,需要使用板框压滤机进行过滤,保证槽液清澈,滤布建议使用 $5\ \mu\text{m}$,且循环泵使用可变频调节,回流管需要深入槽液底部,减少泡沫影响。

硅烷成膜属于化学反应成膜,速度会随着温度的变化发生明显的变化,硅烷槽需要有一个加热控温系统,保证硅烷槽的温度维持在 $20\sim 35\ \text{℃}$ 之间。

锆系薄膜处理槽液的电导率是主要监控参数,所以对硅烷成膜的质量影响较大,因此在锆系薄膜处理主槽设置排水管道及阀门,在必要的时候通过排液降低槽液电导率。

硅烷成膜的速度很快,槽液只需循环 $1\sim 2$ 次/h(磷化槽一般循环 $2\sim 4$ 次/h),因此锆系薄膜对循环泵的功率要求较低,如果锆系处理工序与前/后水洗工序之间的间隔时间较长,为防止车身表面闪干,可在各工序间增加连续喷雾,使工件表面保持湿润;同时在脱脂、硅烷槽浸槽中至少要设置 1 个“驼峰”,以便排出车身空腔中的气体,防止因产生气囊而影响前处理质量。

4 硅烷常见弊病解决及预防

在硅烷应用的过程中,经常会出现一些条纹和印痕弊病,下面罗列一些现场常见的条纹、印痕问题及解决方案。

4.1 底材磨痕

冲压、焊装车间打磨造成的打磨印在硅烷和电泳工序后呈现打磨印电泳痂痕(打磨部位电泳粗糙橘皮)。打磨印电泳痂痕产生原因主要是镀锌板 Zn 与打磨露底 Fe 交界处电化学电位不同,在硅烷成膜反应过程中 Cu 的沉积差异,及后续电泳过程中的电流分布

不同造成电泳膜厚生成的差异。对策:需要采用重打磨才能消除缺陷,既增加了打磨的成本和工时,又引起其他缺陷如灰粒增多等意外问题。

目前采用在脱脂区增加硼酸和促进剂减缓腐蚀以及优化入槽电压,其预防方法如下:1)焊装车间、冲压车间在对板材进行处理时需要使用合适的打磨砂纸,减少严重的打磨痕;2)脱脂区增加硼酸和促进剂减缓腐蚀;3)优化入槽电压;4)如果打磨后放置时间比较长,建议涂抹防锈油。

4.2 发花印痕

主要为脱脂过程及脱脂后风干造成,其预防方法如下:1)在保证沥液的情况下调整脱脂与脱脂之间的工序时间;2)在保证清洗的条件下,适当降低槽液温度;3)工序与工序之间增加喷淋装置。

4.3 线状条纹印痕

主要由于夹层中脱脂槽液未清洗干净,或者硅烷槽液未清洗干净造成,其预防方法如下:1)调整车身的出入槽角度,增加沥液;2)保证水洗水的溢流,提高水洗水的流动性;3)工序与工序之间增加喷淋装置。

4.4 竖状/横状条纹印痕

由板材自带或者前处理油污清洗不干净造成,其预防方法如下:1)排查板材是否存在拉伤或压痕,进行打磨处理;2)调整脱脂剂产品,提高脱脂对于此类板材表面油污的清洗能力。

4.5 薄膜无法遮盖车身油石印

由于冲压、车身车间为检验板材的平整度采用油石检验的方法,但随之而来的油石划痕在电泳涂层表面显现。由于硅烷纳米级薄膜无法遮盖油石划痕,通过

调整槽液参数优化目前无法达到遮盖目标,其预防方法如下:1)冲压、焊装车间减少油石印使用;2)冲压车间对板材进行抽检建议使用细度较小的油石,如果划痕严重需要人工二次打磨。

5 结语

硅烷前处理技术符合环保、节能要求,符合新能源产业发展理念,而且硅烷技术稳定性高,性能满足要求,综合生产运行费用低。为预防应用中存在的问题,需结合前后工序影响因素,通过探寻各参数间最优关系,确定最优参数范围,保证车身获得优异的涂层质量。展望未来,硅烷薄膜技术将在前处理领域发挥越来越重要的作用。我们相信,通过不断的技术创新和管理优化,硅烷薄膜技术将为汽车涂装行业带来更加绿色、高效和可持续的解决方案。

参考文献:

- [1] 苗天浩,刘春良,赵志英,等.浅谈硅烷络系薄膜前处理工艺的应用[J].上海涂料,2019(1):20-24.
- [2] 李宽.硅烷薄膜工艺对车身耐腐蚀和外观的影响[J].全面腐蚀控制,2021(5):13-19.
- [3] 崔昆.硅烷成膜原理及常见问题的控制措施[J].现代涂料与涂装,2024(12):30-32.
- [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.
- [5] 顾宏,张文兴.硅烷薄膜前处理车身面漆附着力的分析与解决[J].电镀与涂饰,2023,42(16):49-53.
- [6] 魏玲云,孙韬,张永彦,等.涂装薄膜前处理研究[J].现代涂料与涂装,2022(2):60-64.

(上接第4页)

- [9] 张予东,王艳萍,张静,等.改性脂肪族胺类环氧树脂固化剂:非等温固化反应[J].河南大学学报(自然科学版),2016(6):702-709.
- [10] HUANG Z Y, ZHU H X, JIN G F, et al.Thiourea modified low molecular polyamide as a novel room temperature curing agent for epoxy resin [J].RSC Advances,2022,12:18215-18223
- [11] 张长增.高性能芳香胺固化环氧树脂体系[J].纤维复合材料,2001(3):5-7.
- [12] 陈小双,段华军,胡智枫,等.Mannich 改性间苯二甲胺环氧树脂固化剂的制备及水下粘接性能[J].粘接,2016(5):43-47.
- [13] SU S S, WANG H Q, ZHOU C J, et al.Study on epoxy resin with high elongation -at -break using polyamide and

polyether amine as a two-component curing agent[J].e-Poly-mers,2018,18(5):433-439.

- [14] KUNAL W, ANAGHA S S.Phenalkamine curing agents for epoxy resin: characterization and structure property relationship [J].Pigment & Resin Technology,2018,47(4):281-289.
- [15] 黄远征,黄智勇,代海峰.硫脲改性聚酰胺固化剂的制备及其性能研究[J].玻璃钢/复合材料,2019(1):42-46.
- [16] NIKITA A B, VJACHESLAV V Z.The study of the curing mechanism, kinetic and mechanical performance of polyurethane/epoxy composites using aliphatic and aromatic amines as curing agents [J].Hermochimica Acta,2020,687:178598.
- [17] 高新春.多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备及其力学性能研究[D].北京:北京化工大学,2006.