

# 冷轧板磷化和硅烷前处理工艺及形貌对比分析

杨维宇, 刘妍, 刘恩泽, 谷鑫

(内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古包头 014010)

**摘要:** 磷化及硅烷处理是冷轧板常用的表面前处理技术。文章从工艺流程、成膜机理、评价方法等方面对比分析了两种转化膜技术, 并采用扫描电镜对两种转化膜的形貌进行了对比分析, 同时研究了前处理工艺对冷轧汽车钢 DC04 表面粗糙度和峰值密度的影响。结果表明: 和磷化工艺相比, 硅烷处理工艺省去表调及磷化后两道水洗, 工艺流程短且环保; 磷化采用磷酸盐沉淀方式成膜, 而硅烷处理采用共价键成膜。由于磷化相为晶体结构, 可采用 X 射线衍射仪评价其相组成及占比。扫描电镜分析磷化膜由 2~4  $\mu\text{m}$  的磷酸盐组成, 而硅烷膜由更加细小的圆形或不规则颗粒组成。冷轧板 DC04 经磷化或者硅烷处理后, 试样表面粗糙度基本保持不变, 而峰值密度略有升高。

**关键词:** 磷化; 硅烷处理; 表面形貌; 冷轧汽车钢 DC04

中图分类号: TG174.4

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2023)05-0050-05

## Comparative Analysis on Pretreatment Technology and Morphology for Phosphating and Silane of Cold Rolled Sheet

Yang Wei-yu, Liu Yan, Liu En-ze, Gu Xin

(Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

**Abstract:** Phosphating and silane treatments are the common surface pretreatment technologies for cold rolled sheet. In this paper, the two conversion coating technologies are compared and analyzed from such aspects as the process flow, mechanism of film formation and evaluation methods as well as the morphologies of the two conversion coatings are compared and analyzed by scanning electron microscopy. Moreover, the influences of pretreatment technology on the surface roughness and peak density of cold rolled automobile steel DC04 are studied. The results showed that the surface conditioning and double washes after phosphating were omitted for silane treatment process compared with phosphating process as well as process flow was short and environmental; the mode of phosphate precipitation was adopted for film formation of phosphating, while covalent bond was adopted for film formation of silane treatment. Since the phosphating phase is crystal structure, so its phase composition and proportion could be evaluated by X-ray diffractometer. The phosphating film is composed of phosphate of 2~4  $\mu\text{m}$ , while silane film is composed of finer round or irregular particles analyzed by scanning electron microscopy. After phosphating or silane treatment, the surface roughness of sample of cold rolled sheet DC04 remains unchanged, but peak density is increased slightly.

**Key words:** phosphating; silane treatment; surface morphology; cold rolled automobile steel DC04

冷轧板兼具优异的力学和使用性能而被广泛应用,通常采用表面前处理技术提高耐腐蚀性能,有磷化、铬酸钝化、硅烷处理等化学转化膜技术。化学转化膜作为表面基体和电泳漆膜的过渡层,不仅影响电泳漆膜与金属基体间结合力,还影响漆膜耐腐蚀性能和涂装性能。最典型的磷化处理是一种在金属表面发生电化学反应形成不溶性磷酸盐密排成膜的过程,形成的转化膜称为磷化膜<sup>[1]</sup>。随着国家对环保、节能的重视,表面前处理技术向着低成本、低能耗、环境友好型方向发展。而硅烷处理是以硅烷偶联剂为主要原料的能够满足环保需求的新型表面处理技术,硅烷在溶液中以水解的形式存在,与金属发生缩水反应,迅速吸附在金属表面,形成三维网状结构的超薄有机纳米膜层<sup>[2]</sup>,优点为操作简便、节能

环保等。本文从工艺流程、成膜机理、评价方法等方面对比分析了磷化和硅烷化前处理工艺的异同,并以冷轧汽车钢 DC04 为研究对象,比较分析了磷化膜、硅烷膜的宏观和微观形貌以及两者前处理工艺对冷轧汽车钢 DC04 表面粗糙度、峰值密度的影响。

## 1 试验材料

以某钢厂生产的汽车钢为研究对象,牌号为 DC04,状态为连续退火,厚度规格为 0.8 mm,化学成分如表 1 所示<sup>[3]</sup>。从冷轧钢卷取大小为 70 mm × 150 mm 的试样若干,要求表面无肉眼可见划痕,无残留夹杂物、氧化物等表面缺陷,在表面油膜新鲜状态下包装,委托某汽车厂进行磷化、硅烷前处理。

表 1 试验钢的化学成分(质量分数)

C	Si	Mn	S	P	Nb	Ti	Al	N
0.004	0.07	0.14	0.007	0.013	0.004	0.05	0.04	0.003

冷轧汽车钢 DC04 钢板表面经磷化、硅烷处理后,清洗后吹干包装好备用待分析。采用蔡司 Sigma 500 场发射扫描电子显微镜对试样表面转化膜形貌进行宏观和微观分析,采用荷兰帕纳克 X 射线衍射仪对磷化膜的相组成及占比进行判定,工作条件为 Cu 靶、电压 40 kV、电流 40 mA,采用连续扫描,每步停留 20 s,步长 0.025°<sup>[3]</sup>。采用 NDT160 表面粗糙度仪,对母板、磷化及硅烷处理后表面的峰值密度  $RP_c$ 、粗糙度  $Ra$  进行测量,取样长度为 0.8 mm,垂直于钢板的轧制方向进行测量,每隔 3 cm 测量一点,测 5 点取平均值。

## 2 分析与讨论

### 2.1 磷化和硅烷处理工艺对比

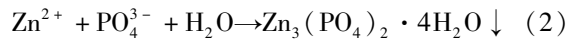
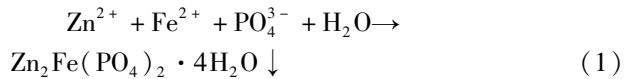
磷化处理工艺:热水洗→预脱脂→脱脂→水洗 1→水洗 2→表调→磷化→水洗 3→水洗 4→纯水洗→电泳<sup>[3]</sup>;硅烷处理工艺:热水洗→预脱脂→脱脂→水洗 1→水洗 2→硅烷→纯水洗→电泳。

和磷化处理工艺对比,硅烷处理工艺没有表调和磷化后两道水洗工序,工序更加紧凑,流程更短。磷化时磷化液为 pH 值在 3~4 之间的酸性溶液,而硅烷处理时溶液 pH 值接近 7,且能在常温下进行,中性溶液对设备的腐蚀倾向减弱,使用时设备维护成本低,使用周期长<sup>[4]</sup>。同时硅烷处理很少产生

废水、废渣等,环境友好方面要优于磷化处理。从成本方面考虑,有机硅烷比磷化液稍贵,但硅烷处理没有表调、加温、除渣等工序<sup>[5]</sup>,前期设备投入少,工序衔接紧凑,生产效率较高,总体成本比较低。和硅烷处理相比,磷化工艺耗能高,污染大,平均热能消耗是硅烷处理的 5 倍,污水处理成本是硅烷处理的 8 倍。

### 2.2 磷化和硅烷成膜机理对比

磷化膜形成的过程为冷轧板表面离解出的  $PO_4^{3-}$  与磷化溶液中的金属离子(如  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  等)溶度积常数  $K_{sp}$  达到一定时,形成磷酸盐沉淀,经历金属表面基体侵蚀、表面晶体萌生期、基体再溶解和晶体形成平衡期等,化学反应为:



沉淀的磷酸盐与水分子共同聚合形成磷化晶核,晶核有序生长成为磷化晶粒,无数个晶粒紧密堆积形成磷化膜<sup>[6]</sup>,重量一般为 2~5 g/m<sup>2</sup>。而在硅烷处理中,硅烷偶联剂水解后生成硅醇(Si—OH),Si—OH 之间脱水缩合成低聚硅氧烷,硅醇羟基在金属基体表面形成氢键,进一步发生脱水反应形成结合力很强的 Si—O—M 共价键,在冷轧板表面形成覆膜;同时,硅烷水解产物硅醇分子间又可相互缩合

为 Si—O—Si 链,聚合形成致密的三维网络状结构的膜覆盖在基材表面<sup>[6]</sup>,重量一般为  $0.1 \text{ g/m}^2$ 。表面形成的磷化膜或者硅烷膜降低了金属表面的电位差,抑制表面微电池的形成,降低电化学腐蚀发生几率,同时膜结构阻碍了离子化腐蚀介质渗透到冷轧钢基体表面,从而对冷轧钢起到防护作用<sup>[7]</sup>。

### 2.3 磷化和硅烷膜评价方法

评价磷化膜质量的方法比较多,主要有外观检查、膜重、厚度、耐蚀性、相组成及 P 相占比、结晶覆盖率、磷化膜结晶形貌等。其中外观评价是在不小于放大 500 倍的日光灯下对磷化膜的外观进行检查,看其磷化膜的色差是否均匀、表面是否平整、是否有白点等<sup>[8]</sup>。按照 GB/T 9792—2003 标准<sup>[9]</sup>中磷酸锌膜膜重的测定方法对磷化膜的重量进行评价;按照 GB/T 6807—2001 标准<sup>[10]</sup>的方法对磷化膜的耐蚀性进行评价,具体方法是将试件浸入 3% 的 NaCl 水溶液中,在  $15 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$  下浸泡 1 h 后取出试件,清洗后吹干,肉眼观察磷化膜表面有无蚀点出现。

冷轧板通常采用常温锌系磷化,磷化相一般由 H 相和 P 相组成,化学分子式分别为  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,将  $\text{P}/(\text{P} + \text{H})$  称为 P 比。扫描电镜下观察  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  形貌多为针状晶体, $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  多为近立方体,耐腐蚀性能好,所以将 P 比作为检验磷化膜质量的指标之一,P 比越低,则磷化膜中  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  相占比少,膜层耐蚀性差<sup>[11]</sup>,通常采用 X 射线衍射仪测量  $20^\circ$  附近的 P 相和 H 相的衍射峰面积进行 P 比计算,测定磷化膜 P 相占比。采用扫描电镜观察磷化膜的结晶形貌、尺寸大小、分布状态。

评价硅烷膜品质的方法有外观、膜重、厚度、耐蚀性、形貌、膜组分等,采用扫描电镜或者原子力显微镜观察硅烷膜微观形貌,由于硅烷膜为非晶态,不需要评价物相占比。评价硅烷膜耐腐蚀性能的方法为配置 4%  $\text{CuSO}_4$  溶液进行点滴,观察记录  $\text{CuSO}_4$  液滴颜色开始发生变化时间。

### 2.4 冷轧板磷化膜和硅烷膜形貌分析

以冷轧汽车钢 DC04 为研究对象,采用扫描电镜对磷化、硅烷处理后表面转化膜进行形貌观察,如图 1 所示。图 1(a)、(b),在较低倍数下观察冷轧汽车钢 DC04 表面的磷化膜,磷化相顺势生长,表面“凹坑”和“凸起”被磷化膜完全覆盖,部分“凹坑”边界因被磷化膜覆盖而变得模糊,但裸板原始“凹坑”轮廓能基本呈现,低倍下观察,基体被由细小晶粒组成的连续致密膜完全覆盖,并未出现大尺寸孔隙等<sup>[12]</sup>。图 1(c)、(d),被硅烷膜覆盖的 DC04 钢板表面形貌和裸板形貌相近,表面“凹坑”和“凸起”清晰可见,两者边界清晰。如图 1(c) 标记所示极少部分区域未被硅烷膜覆盖,这和两种膜的厚度有关,磷化膜厚度在  $1 \sim 3 \text{ } \mu\text{m}$ ,为多孔的晶体结构膜层,且较厚,而硅烷膜为非晶态薄膜,厚度在几十到几百纳米之间,磷化膜对裸板的覆盖能力要优于硅烷膜,硅烷膜容易出现微孔或者微裂纹,膜层受到破坏,保护基体作用减弱。从磷化膜和硅烷膜对基体表面的覆盖能力推测,硅烷前处理对基体表面的洁净度、微观结构要求更高,较薄的硅烷膜无法将基体表面不平的微区填满。扫描电镜观察磷化膜和硅烷膜形貌时,在较低放大倍数下,磷化膜和硅烷膜形貌特征,尤其是硅烷膜形貌,不能详细呈现。

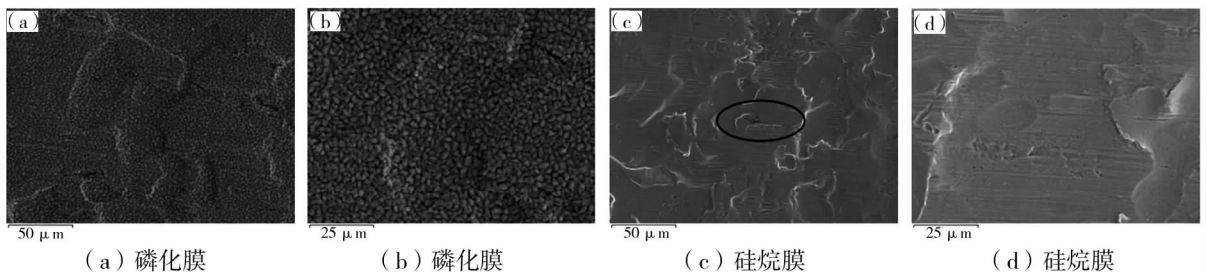


图 1 冷轧汽车钢 DC04 表面转化膜形貌

在扫描电镜高倍下观察磷化膜和硅烷膜的形貌特征,如图 2 所示。如图 2(a) 所示,磷化膜由大小

为  $2 \sim 4 \text{ } \mu\text{m}$  的磷酸盐组成,空间位置排列紧凑有序,晶粒分布致密均匀,晶粒细小且各晶粒尺寸大小

相近<sup>[11]</sup>,表明形成的磷化膜致密性好,采用X射线衍射仪对其P相占比进行测定,P相含量达到80%,P相呈球状或短杆状,H相多为树枝辐射状,P相含量越高,说明磷化膜越致密,有利于电泳漆膜的机械锚固,电泳时液滴部分渗入膜层间隙,提高基体、膜层、电泳漆三者的结合强度。如图2(b)所示,硅烷

膜由圆形或者不规则形状组成,尺寸变化较大,这可能和硅烷膜为非晶态有关。整体观察,组成硅烷膜的单元要比组成磷化膜单元细小。有研究表明,硅烷膜较薄且光滑,耐腐蚀性能检测时,腐蚀介质容易渗入硅烷层和电泳层之间,对电泳漆膜产生剥离作用。

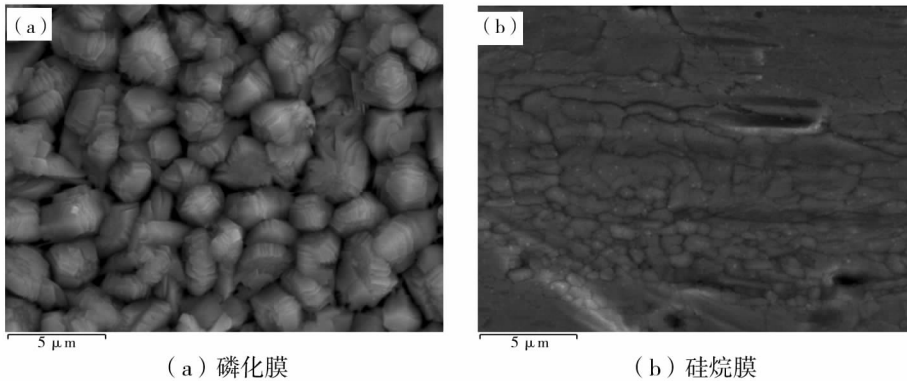


图2 磷化膜和硅烷膜形貌

## 2.5 前处理工艺对冷轧板粗糙度、峰值密度的影响

采用表面粗糙度仪对DC04母板及经过磷化、硅烷处理的试样表面粗糙度、峰值密度进行测量,结果如表2所示。DC04母板表面粗糙度 $Ra$ 为 $0.915\ \mu\text{m}$ ,经过磷化和硅烷前处理后表面粗糙度分别为 $0.935\ \mu\text{m}$ 、 $0.932\ \mu\text{m}$ ,两种前处理工艺对表面

粗糙度 $Ra$ 的影响不大;DC04母板表面峰值密度 $RPc$ 为 $103.5\ \text{cm}^{-1}$ ,经过磷化和硅烷化前处理后表面峰值密度都为 $109.0\ \text{cm}^{-1}$ ,和母板相比,前处理后表面峰值密度略有升高,这可能是因为冷轧汽车钢表面部分“凸起”因磷化或者硅烷处理而增高,达到或超出测量的阈值。

表2 不同状态下DC04试样表面粗糙度、峰值密度

试样状态	粗糙度 $Ra/\mu\text{m}$						峰值密度 $RPc/\text{cm}^{-1}$					
	检测值		平均值		检测值		平均值		检测值		平均值	
母板	0.902	0.940	0.835	0.984	0.914	0.915	95.0	97.5	115.0	100.0	110.0	103.5
磷化	0.908	0.957	0.989	0.947	0.876	0.935	106.5	112.5	109.5	102.5	114.0	109.0
硅烷处理	0.906	0.839	1.084	0.955	0.877	0.932	105.0	117.5	106.5	107.5	108.5	109.0

## 3 结论

(1)对比磷化和硅烷处理工艺,硅烷处理没有表调及磷化后的两道水洗,工艺较为紧凑;磷化液为酸性,而硅烷溶液接近中性。硅烷处理不产生固废及废水等,从环保、能耗、成本等角度对比,硅烷处理工艺要优于磷化工艺。

(2)从成膜机理对比,磷化膜属于磷酸盐结晶、沉淀成膜,而硅烷膜属于共价键成膜,硅烷偶联剂水

解生成硅醇( $\text{Si}-\text{OH}$ ),硅醇羟基和金属表面形成氢键,经脱水反应而形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ 共价键,在金属表面成膜。

(3)评价磷化膜、硅烷膜的方法有外观、膜重、耐蚀性、形貌等,因磷化膜由具有晶体结构的磷酸盐组成,可以通过X射线衍射仪测定其相组成及占比。

(4)从磷化膜、硅烷膜对冷轧板DC04表面形貌的覆盖效果看,磷化膜的覆盖效果要优于硅烷膜;经

硅烷处理的 DC04 表面“凹坑”和“凸起”清晰可见,边界分明,而经磷化处理后,部分“凹坑”和“凸起”边界模糊。

(5)磷化膜由大小为 2~4  $\mu\text{m}$  的磷酸盐组成,颗粒紧密相邻,而硅烷膜由圆形或者不规则形状组成,尺寸变化较大;磷化和硅烷处理对 DC04 钢板表面粗糙度  $R_a$  影响较小,但使峰值密度  $RP_c$  略有升高,从  $103.5\text{ cm}^{-1}$  升高到  $109.0\text{ cm}^{-1}$ 。

### 参 考 文 献

- [1] 隋光尧,杨海璐,刘兴涛. 前处理硅烷处理技术与磷化对比简介[J]. 现代涂料与涂装, 2020,23(10):59-61,66.
- [2] 刘颖,王修春,江荣岩. 金属表面改性硅烷处理研究进展[J]. 山东化工, 2021,50(3):72-78.
- [3] 张晓磊,杨维宇,刘妍,等. 划痕对冷轧汽车钢板 DC04 磷化膜质量的影响[J]. 包钢科技, 2022,48(4):37-40.
- [4] 袁志鹏,冯立明. 金属表面硅烷处理研究现状及发展趋势[J]. 山东化工, 2014,43(9):28-31.
- [5] 李春玲,张伟娜,李红玲. 金属表面硅烷复合化处理的研究进展及发展趋势[J]. 材料保护, 2018,51(2):100-104.
- [6] 不公告发明人. 一种高精度不锈钢制品的制备方法:201910422048.4[P]. 2019-08-09.
- [7] 李文超,张明明,乔静飞,等. 冷轧钢表面磷化膜和硅烷膜的制备与性能[J]. 腐蚀与防护, 2015,36(4):334-337.
- [8] 任彬彬. 冷轧汽车板磷化膜品质的评价方法研究[J]. 中国涂料, 2018,33(1):66-69.
- [9] GB/T 9792—2003,金属材料上的转化膜单位面积膜质量的测定重量法[S].
- [10] GB/T 6807—2001,钢铁工件涂装前磷化处理技术条件[S].
- [11] 颜晨曦,郝玉林,蔡宁,等. 酸洗汽车用钢磷化机理探讨及其质量评价[J]. 电镀与精饰, 2022,44(11):29-34.
- [12] 赵联,黄锋,宋燕利,等. 热轧无头带钢磷化与硅烷化的涂装防护[J]. 电镀与涂饰, 2020,39(16):1084-1089.

(上接第41页)

## 5 结 论

(1)包钢锌铝镁产线改造后,工艺控制稳定,锌铝镁镀层产品实现了稳定批量生产,产品的合格率达到 95.33%,成材率达到了 97.84%,各项性能均满足 BGZJ 566—2022《连续热浸镀锌铝镁合金镀层冷轧钢板及钢带》暂行技术条件要求。

(2)包钢开发的锌铝镁镀层产品其镀层组织是由富 Zn 相、Zn/MgZn<sub>2</sub>/Al 三元共晶相和 Zn/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶相构成,Al、Mg 元素在镀层中均匀分布。

(3)中性盐雾试验结果表明包钢生产的锌铝镁镀层产品具有良好的耐腐蚀性能、加工成形性能以及切口自愈能力。

### 参 考 文 献

- [1] 肖学文,杨柏松. 钢板锌铝镁涂镀层的新发展[J]. 工业加热, 2021,50(6):51-52.
- [2] 辜海芳. 国内外锌铝镁镀层开发现状[J]. 冶金管理, 2017(9):54-57.
- [3] 吕家舜,李锋,杨洪刚,等. 热浸镀锌铝镁钢板镀层组织及腐蚀性能研究[J]. 材料工程, 2012(10):89-93.
- [4] 张鹏,梅淑文,张启富. 锌铝镁钢板表面黑点缺陷原因分析与控制[J]. 中国冶金, 2022,32(8):117-123.