

硅烷薄膜前处理技术在大众集团的应用

周杰 陈杰 成亚君

(上汽大众汽车有限公司, 上海 201805)

摘要:为解决硅烷薄膜工艺在遮盖能力和附着力方面存在的不足,提出了硅烷膜重的管控方法,首先,通过优化硅烷槽循环泵的启停程序,降低膜重超标风险,其次,通过选用合适的脱脂剂有效阻止氢氧化锌在工件表面过多的积累,提升硅烷膜层与基材的附着力,从而解决了硅烷薄膜工艺电泳附着力不足的问题。

关键词:硅烷薄膜 膜重 附着力

中图分类号:U466

文献标识码:B

DOI: 10.19710/J.cnki.1003-8817.20230311

Preliminary Study on the Application of Silane Film Pretreatment Technology in Volkswagen Group

Zhou Jie, Chen Jie, Cheng Yajun

(SAIC Volkswagen Co., Ltd., Shanghai 201805)

Abstract: To solve the shortcomings of silane film technology in covering ability and adhesion, this paper proposed a method to control silane film weight. Firstly, reduce the risk of excessive film weight by optimizing the start and stop procedures of the silane tank circulation pump, secondly, effectively prevent excessive accumulation of zinc hydroxide on the workpiece surface by selecting appropriate degreasing agents, to improve the adhesion between the silane film layer and the substrate, the problem of insufficient electrophoretic adhesion in the silane film process is thus solved.

Key words: Silane film, Film weight, Adhesion

1 前言

汽车涂装磷化技术具有成熟稳定的优点,但其材料中含有重金属及磷酸盐等有害物质,且工艺温度要求较高,能源消耗较大,所以磷化工艺所面临的节能环保压力越来越大,近年来国内很多地区已明确限制磷化技术的使用。薄膜前处理技术其材料中不含重金属(锌、镍、锰),且无磷酸盐,通常可以常温运作,因此该技术成为前处理节能环保新技术^[1]。

硅烷薄膜技术的工艺特点与磷化技术相比存在较大差异,电泳附着力不良是薄膜前处理工艺

的技术难点^[2],也是影响整车油漆防腐性能的关键因素。本研究对电泳附着力问题进行了分析,提出了相应的优化方案。

2 硅烷薄膜的反应机理

薄膜前处理技术包括无机锆系和有机硅烷2大主流。近年来,为了提升冷轧板的耐腐蚀性能,无机和有机的结合是薄膜技术的发展热点。硅烷薄膜是基于无机氟锆酸盐及有机氧化硅烷的复合体系,无机、有机两类反应在转化成膜过程中相互竞争,最终在金属表面形成的沉积层中包含无机和有机的复合涂膜。

作者简介:周杰(1972—),男,正高级工程师,硕士学位,研究方向为汽车涂装工艺管理及质量优化。

参考文献引用格式:

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.

ZHOU J, CHEN J, CHENG Y J. Preliminary Study on the Application of Silane Film Pretreatment Technology in Volkswagen Group[J]. Automobile Technology & Material, 2023(11): 14-17.

硅烷薄膜处理液为弱酸性体系,当金属板材浸没在处理液中会发生酸蚀反应。如图1所示,在靠近金属表面的“薄层”(类似能斯特扩散层)区域内, H^+ 被消耗而浓度降低,此时 OH^- 的浓度升高。随着“薄层”内酸度的降低,原先稳定分散的氟硅酸根变得不稳定而逐级分解,最终以锆的氧化物及其水合物形态在金属表面沉积析出。随着反应进行,锆氧化物在金属表面形成纳米级锆沉积层。

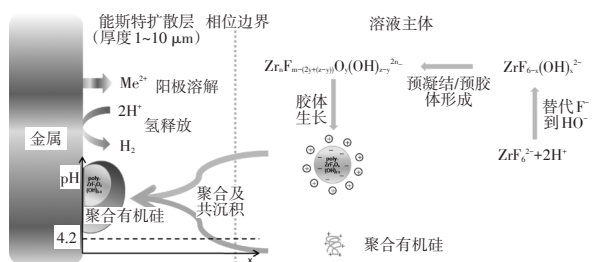


图1 硅烷薄膜的成膜机理示意

氧化硅烷与金属的反应有2类,一类是直接和金属表面的羟基发生缩合脱水而键合在金属表面,另一类是与锆氧化物的羟基缩合而键合在锆氧化物表面。此外,氧化硅烷之间也会发生缩合反应而形成交联网状结构的沉积层。

3 工艺流程及特点

3.1 工艺流程及控制

传统磷化工艺流程如图2所示。

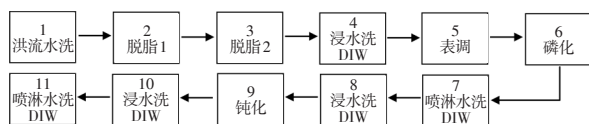


图2 磷化工艺流程

某主机厂120 JPH油漆车间的预处理线是按照磷化工艺设计的,也可以应用于硅烷薄膜工艺,需要将6区磷化槽彻底酸洗干净后配制硅烷薄膜槽液,同时将5区表调和9区钝化改为浸水洗,如图3所示。为了体现硅烷工艺节水及短工序的特点,也可将9区浸水洗改为空槽。

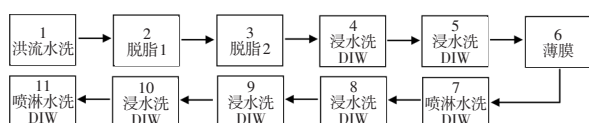


图3 硅烷薄膜工艺流程

针对薄膜裸膜防护力较弱的特点,采取如下应对措施。

a. 车身经脱脂后板材活性较高,在脱脂后水洗槽(4区和5区)中添加适量的防锈缓蚀添加剂,有助于控制板材的微腐蚀。

b. 在6区和7区之间设置直排喷淋环,及时将车身表面所残留的硅烷槽液冲洗干净。

c. 在前处理出口至电泳转移段中设置雾化保湿喷淋,保持车身润湿均匀性。

3.2 工艺特点

硅烷薄膜与磷化工艺的工艺特点对比如表1所示。

项目	磷化	硅烷薄膜
温度/°C	43~47	25~45(最佳36~40)
成渣量/g·m ⁻²	3~12	0.1~0.5
膜重/g·m ⁻²	2~3	0.1~0.2
膜厚/μm	1~2	0.05~0.20
晶型	晶体	无定形
槽液循环次数/次·h ⁻¹	3	1~2

磷化槽液温度要求为43~47 °C,生产过程中需要持续加热保证工艺温度,而硅烷槽液通常无需加热,依靠槽液循环和硅烷反应可以维持工艺温度。另外,磷化槽液循环需开启4个循环泵,而硅烷槽液循环只需开启2个循环泵。

磷化的成渣量显著高于硅烷,特别是对于铝件车身的磷化,产生的冰晶石沉淀极易堵塞管路。为了保证磷化槽液的循环量,磷化槽需要定期酸洗来去除管路和槽体积聚的磷化渣,每年至少酸洗2次。而硅烷槽不需要酸洗,硅烷槽壁的浮渣只需用水冲洗即可。

因此,硅烷薄膜工艺与磷化工艺相比,除了废水和废渣的无害化转化便利之外,在节能和酸洗方面优势明显。对于年产30万辆的前处理线,将磷化工艺切换为硅烷薄膜工艺后,每年可节约能源费用和酸洗费用超过200万元。

硅烷薄膜其膜层厚度仅为50~200 nm,仅有传统三元锌系磷化膜厚(约1~3 μm)的1/40~1/10,所以硅烷薄膜工艺对白车身及冲压的缺陷比磷化要敏感,遮盖能力要差。另外,由于薄膜纳米级膜厚的特性,故抗污染能力较差,影响电泳附着力。

因此,需要精细的工艺及设备控制来保证质量。

4 关键参数的管控

硅烷膜重是硅烷薄膜工艺的关键参数,是评价前处理质量的重要指标,直接影响防腐性能和膜层的附着力。一般而言,膜重和防腐性能成正比,但并不是膜重越大越好,如果膜重过大,将影响膜层的附着力和防腐性能^[9]。因此在实际生产过程中,控制最佳膜重是达到最优性能的基础。

4.1 工艺参数的控制

pH 值、游离氟含量和锆含量是硅烷槽液的 3 大关键控制参数。

pH 值和游离氟含量会影响化学转化过程中的刻蚀和成膜,合理的 pH 值和游离氟含量对保证硅烷成膜和槽液稳定都非常关键。

有效组分浓度监控包括对锆、硅及铜含量的控制。通常锆和铜可以利用分光光度计检测,而硅一般采用电感耦合等离子(Inductively Coupled Plasma, ICP)光谱分析仪进行定量分析。增加铜浓度会使膜重增加,反之,降低铜浓度会使膜重降低。而锆和硅含量对硅烷膜重的影响相对较小,此外硅含量的适当提高对提升膜层的附着力有一定提升。

为了达到最优的质量状态和最佳膜重,在满足工艺要求的前提下,摸索出了各控制参数的优化控制范围,如表 2 所示。

表 2 控制参数的工艺要求和优化控制范围

序号	控制参数	工艺要求	优化控制范围
1	锆含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	70~180	100~140
2	硅含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	10~40	28~35
3	pH 值	4.1~5.1	4.2~4.6
4	铜含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1~5	1.5~2.5
5	游离氟含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	20~50	40~45
6	电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\leq 6\ 000$	4 100~5 300

4.2 膜重的控制

硅烷膜重通常采用手持式 X 射线荧光(X Ray Fluorescence, XRF)光谱仪检测单位面积锆沉积量,即锆膜重(mg/m^2),分别测量冷轧板、镀锌板和铝板的膜重。通过工艺和设备监控来保证膜重的

稳定。

对于不同的基材,锆膜重范围也不尽相同,比如镀锌板为 60~180 mg/m^2 ;冷轧板为 20~100 mg/m^2 ;铝板为 10~100 mg/m^2 ,实际生产过程中可依据实际情况制定最佳膜重控制范围。

硅烷薄膜对输送设备的要求较高,输送设备的稳定运行是保证硅烷质量的前提条件。如果车身由于输送设备故障滞留在硅烷槽内,其膜重会不断增长,影响产品质量,严重情况下会导致车身报废。

为了降低硅烷膜重的超标风险,减少车身报废,可从以下几个方面进行优化。

a. 增设输送故障情况下的硅烷循环泵自动关闭及开启功能,从而减缓膜重的增长。即当输送设备故障时,硅烷循环泵自行关闭,输送设备恢复后硅烷循环泵自行开启。

b. 优化输送程序,当输送设备故障超过一定时间时,车身自动放至预处理缓存线,降低由于硅烷膜重超标导致的车身报废风险。

c. 根据硅烷薄膜的工艺材料特性制定相应的应急措施,提高应急处置能力。

5 电泳附着力的提升

薄膜技术因其自身技术的特殊性,应用过程中会出现一些特有缺陷。

在调试阶段出现了前纵梁附着力缺陷,电泳划格和面漆划格均不合格,出现严重的漆膜脱落。经调查发现,由于芯片短缺致产能受限,该零件在高温高湿环境下库存近 3 个月。调试阶段与硅烷薄膜配套的脱脂剂为无磷脱脂剂,该无磷脱脂剂的缓蚀效果较差。通过一万倍放大镜观察发现板材经过无磷脱脂剂处理后表面出现了晶体物质,通过电子谱图分析发现晶体物质为锌的氧化物,包括氧化锌和氢氧化锌,说明在板材表面形成了腐蚀产物,从而对电泳附着力产生直接影响。

硅烷薄膜工艺对前道脱脂的清洁度要求很高,所以对整个脱脂阶段的控制尤为重要。由于在脱脂清洁过程中,如果工件表面的氧化膜未完全清除,硅烷膜易沉积在含有腐蚀产物(即氧化锌和氢氧化锌)的板材表面,从而对硅烷膜与板材的

结合产生负面影响。反之,如果能够在脱脂工序中防止工件表面出现过多的氢氧根积累,刻蚀保护充分,就会得到一个良好的附着力,如图4所示。

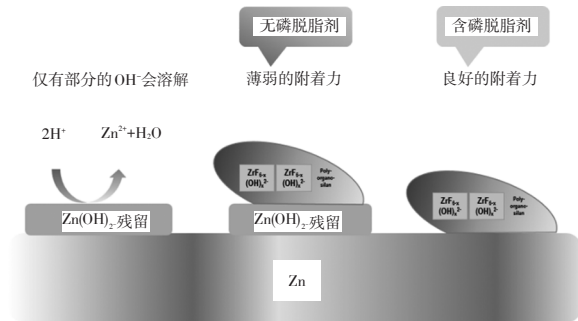


图4 2种脱脂剂的电泳附着力对比示意

经过无磷脱脂剂处理后,氢氧化锌在工件表面积累,影响电泳附着力。而含磷脱脂剂含有更高的活性OH(氢氧化物)成分,该脱脂剂含有平衡清洁性能和刻蚀/缓蚀特性的成分,其性能及其工作参数足以进行多种金属表面处理,充分去除零件表面的腐蚀产物,同时该脱脂剂可有效阻止氢氧化锌在工件表面过多的积累,提升硅烷膜层与

基材的附着力。

在批量生产阶段,将无磷脱脂剂更换为含磷脱脂剂后,成功解决了前纵梁的电泳附着力问题及车身在脱脂区域的碱蚀和蒸蚀问题。

6 结束语

本研究给出了硅烷薄膜关键参数的管控措施,探索出了工艺参数的最优控制范围。通过设备自主优化,降低了硅烷膜重的超标风险。含磷脱脂剂在清洁性能和缓蚀方面具有显著优势,且工艺稳健性更强。通过使用更高活性OH(氢氧化物)成分的脱脂剂,成功解决了电泳附着力问题。

参考文献:

- [1] 陈慕祖, 张茹. 硅烷技术在涂装过程中的实际应用及管理[J]. 现代涂料与涂装, 2012, 15(9): 16-18.
- [2] 和军强. 无磷前处理中脱脂段蒸蚀影响电泳附着力的研究[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(8): 613-617.
- [3] 李庆华, 徐腊平, 李啸, 等. 硅烷前处理技术在汽车涂装线的应用[J]. 涂料工业, 2017, 47(1): 73-77.