



# 有前景的可取代磷化处理的硅烷处理技术

◎ 邱佐群

## 0 前言

磷化处理技术在工业上生产应用已有百年的历史,在涂装前处理防腐蚀方面起着比较重要的作用,且应用广泛。其膜层厚度为 $5\sim 15\ \mu\text{m}$ ,远超过发蓝膜的厚度( $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$ ),磷化膜的抗蚀能力为发蓝膜的10倍左右。磷化处理不改变零件尺寸,不改变金属件的机械性能、强度、磁性等,还有较高的电绝缘性,膜与基体金属结合强度高,是涂漆前的良好底层,能进一步提高耐蚀能力。除此之外,如渗氮零件表面可用磷化膜保护,不需要渗氮部分用镀锡保护。它还具有较好的润滑功能,对冷压、冷拉的零件,用于减少摩擦力和裂纹。磷化处理用设备简单,操作方便,效率也高,但生产成本较高。

磷化膜的缺点是机械强度低、硬度低、有脆性等。在生产过程中,不节能、高能耗,含有高的重金属离子和致癌物,排放废水和废渣多等。为贯彻落实《中华人民共和国清洁生产促进法》和科学发展观的需要,向着节能环保、优质高产低耗、降本增效、简化操作方向发展,硅烷处理技术给磷化技术带来革命性的变革。

## 1 钢铁零件前处理新老工艺流程及其规范

### 1.1 老工艺流程(成品件磷化工艺)

预脱脂——化学除油——热水洗——冷水洗——酸洗——冷水洗——除渣——冷水洗——弱腐蚀——冷水洗——中和——冷水洗——冷水洗——磷化——冷水洗——热水洗——填充处理——冷水洗——热水洗——吹干/烘干——检验——涂漆或浸锭子油——拆卸——包装。

#### 1.1.1 预脱脂

用有机溶剂汽油

#### 1.1.2 化学除油

NaOH 60~100 g/L

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  30~60 g/L

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  40~50 g/L

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  10~15 g/L

处理温度 90~100 °C

处理时间 10~15 min

#### 1.1.3 酸洗

浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$  180~240 g/L

室温 70~75 °C

#### 1.1.4 除渣

$\text{CrO}_3$  200~250 g/L

NaCl 10~20 g/L

浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$  10~30 g/L

室温 2~4 min

#### 1.1.5 弱腐蚀

HCl 120~180 g/L

温度 室温

时间 1~3 min

#### 1.1.6 中和

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  15~30 g/L

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$  5~10 g/L

温度 40~60 °C

时间 1~2 min

#### 1.1.7 磷化

磷酸锰铁盐 30~40 g/L

硝酸锌 70~100 g/L

硝酸锰 25~40 g/L

温度 60~70 °C

时间 7~15 min

注:游离酸度与总酸度最佳比值为1:(10~11),一般为1:(10~15),游离酸5~8点,总酸度60~100点。

#### 1.1.8 填充处理

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  30~50 g/L

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  2~4 g/L

温度 80~85 °C

时间 10~15 min

## 1.2 新工艺流程

脱脂——水洗——除油除锈二合一——水洗——水洗——硅烷处理——水洗——干燥——涂漆。

### 1.2.1 脱脂

B-4脱脂剂	5%~10% (重量百分比)
温度	10~70℃
时间	5~30 min

### 1.2.2 除油除锈二合一

DF-101	1.10±0.05 (比重)
温度	10~40℃
时间	5~40 min

### 1.2.3 硅烷处理

S-1硅烷处理剂用去离子水配制

处理温度	室温
处理时间	3~15 s

## 2 钢铁件前处理新老工艺全过程效果对比 (见表)

项目	传统前处理工艺	新型节能环保前处理工艺
预脱脂	成品件预脱脂用汽油擦洗, 易燃易爆不安全, 用量大, 易挥发, 污染空气, 危害人体健康且浪费大, 成本高, 货源紧缺	B-4为强力脱脂剂, 特别适合于硅烷处理或磷化涂装和电镀前及机械零件脱脂除油。产品不燃不爆安全, 用量少, 消耗小, 经济实用, 成本低, 货源充足, 易购
前处理	老工艺全过程工序多, 处理时间长, 漂洗水量大, 浪费水资源, 耗能, 成本高, 工艺设备多, 其设备结构复杂, 制造周期长, 设备占地面积大, 若建新线投资大	完全可利用老线前处理设备无需改造, 不发生冲突。只需将磷化溶液更换为硅烷处理剂。若需建新线, 省投资、节能环保、实现产品优质高产, 降本增效
除渣	溶液成分里含有 $Cr^{6+}$ , 污染环境, 铬渣存在二次污染, 危害人体健康	符合清洁生产
磷化	含有重金属和废渣, 污染环境。槽液加温不节能, 热蒸汽挥发, 危害人体健康。生产时须调整游离酸度和总酸度	硅烷处理不含磷酸盐和重金属, 无废渣, 简化操作, 省工省时省力。优异的耐蚀性和提高涂装的结合力, 不泛黄生锈。室温操作, 时间短节能环保
填充处理	含 $K_2Cr_2O_7$ , 加温操作挥发的铬酸雾, 污染空气和影响人体身心健康。须设强力抽风装置, 高能耗	无此工序, 节能环保
废水处理	日处理废水成本高, 压力大, 存在二次污染	废水处理简单, 成本低

## 3 硅烷处理技术的优点

(1) 硅烷处理所生成的一种纳米硅烷超薄膜层, 可以取代传统的磷化工艺。是节能降耗、优质高产、降本增效的优异材料, 是贯彻执行《中华人民共和国清洁生产促进法》和科学发展观的又一具体体现, 顺应市场, 造福人民。

(2) 就硅烷膜与磷化膜两者耐蚀性和涂层的附着力比较, 前者性能优于后者, 如磷化膜的重量一般为 $2\sim 3\text{ g/m}^2$ , 而硅烷膜重 $0.1\text{ g/m}^2$ , 两者相差20倍左右, 硅烷膜具有优异的防锈能力, 不出现泛黄和生锈的现象, 质量很稳定, 与涂层结合强度高。而磷化膜有泛黄和生锈掉漆现象, 产品质量不稳定。

(3) 生产使用方便, 易于控制。不需要磷化前表调工序、监控游离酸度和总酸度、促进剂、Zn、Ni、Mn的含量, 处理温度等诸多的工序参数。

(4) 节能。槽液不需要加温处理, 室温生产, 操作工序少, 时间短。无需 $K_2Cr_2O_7$ 填充处理, 成本低。

(5) 环保性能高。硅烷处理槽液成分中无磷酸盐、COD/BOD重金属离子、槽底废渣。废水减排易处理, 简化操作, 清洁生产, 优化环境。

(6) 可用于喷涂、浸涂、喷淋、辊涂和粉末涂装等生产方式。

(7) 硅烷处理后不需水洗, 直接烘干, 缩短两步时间, 节约水资源, 降低生产成本。

(8) 适用于多种金属处理, 如冷轧板、热镀锌板、镀锌板、涂层板、铝等不同板材的混线处理。

(9) 与原有磷化涂装和涂装设备相兼容, 老的生产线不用更动改造, 只需更换磷化液改为硅烷处理剂, 即可生产。

(10) 硅烷处理后, 也可不用烘干, 直接电泳。

## 4 结语

解决无磷酸盐、重金属、废渣等问题刻不容缓, 水资源污染的产生导致全国缺水城市增多并危及生命安全。硅烷处理技术改变了磷化技术和产品耐蚀性滞后的现状, 是取代磷化技术、预防污染的一种环境策略之一, 合理使用自然资源、能源并采取保护环境的生产管理和技术管理等有效措施, 可改变占据着主导地位, 传统的粗放的磷化技术模式, 解决生产中资源的利用率低、能耗大、成品合格率不高、质量不稳定、工艺设备陈旧落后和生产成本高的问题。

总之, 硅烷处理技术是抓住了工艺源头控制和末端治理同时并举的绿色环保新工艺技术, 为汽车制造业提供了核心技术, 有利于汽车涂装前处理的开发应用。