硅烷技术在汽车涂装行业的应用

李世军[1]，王兵[2]，葛道宝[1]，刘善亮[1]

1.南京科润工业介质股份有限公司　江苏南京　210000

2.合众新能源汽车有限公司　浙江嘉兴　314000

摘要：主要介绍了汽车涂装前处理硅烷技术与磷化技术在环保、设备、现场管控三方面的差异点。同时，根据现场使用的经验，总结出一些常见的质量问题产生的原因，供大家参考和借鉴。

关键词：硅烷技术；磷化技术；前处理；电泳

随着经济的不断发展，人们意识到高质量的发展决不能以牺牲环境为代价。进入21世纪以来，国家加强了对工业“三废”的排放要求。在汽车制造四大工艺中，涂装无疑是产生工业“三废”最多的，其中前处理过程中的含“P”、含重金属“Ni”的废水一直是困扰环保的一大难题。为了解决这个问题，追根溯源，认为前处理磷化技术是造成问题的最主要原因。为了满足车间工业“三废”排放要求，经过数十年的努力，行业内诞生了替代磷化的新技术——硅烷技术。

硅烷技术诞生之初主要应用于白色家电、汽车零部件、普通工业等一些耐久性能要求不高的行业，因为它的环保性、便捷性以及成本优势，得到了快速的推广。但是作为涂装耐久性能要求比较高的汽车整车行业，推广应用一直比较缓慢，现就硅烷与磷化技术的差异，硅烷技术常见问题以及硅烷技术发展的方向进行分析探讨。

硅烷技术与磷化技术的差异

硅烷技术在开发之初就考虑到了“三废”排放问题，与磷化技术相比在环保方面优势明，见表1，同时

表1　环保优势对比（单位：ppm，1ppm=10^{-6}）

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）	≤0.3	~6000	0
总镍	≤1.0	~400	0
总锌	≤5	~1000	0
总锰	≤5	~200	~50
总铜	≤2	~0	~3
COD	≤120	~1000	~160
NO2-		~300	~0
氨氮	≤25	~150	~1
氟化物	≤20	~180	~80

注：数据来源于某前处理品牌实际检测数据。

两类产品在设备需求和过程管控方面有很多相似和不同，具体见表2、表3。

表2　工艺设备对比

项目	磷化	硅烷
表调	磷化前需要表调	硅烷前不需要表调
处理时间	3.0～5.0min	1.5～3.0min
循环频次	3～4次/h	1～2次/h
加热系统	需要（40～50℃）	需要（20～40℃）
除渣设备	板框式压滤机（25μm）	板框式压滤机（5μm）
高位沉降塔	需要	不需要
酸洗反洗系统	需要	不需要
出槽喷淋	需要（槽液喷淋）	需要（纯水感应喷淋）
加料设备	水洗工序无加料	水洗工序需要加料
高压喷淋	需要	不需要

表3　管控对比

磷化指标	控制范围	硅烷指标	控制范围
游离酸/pt①	0.8～1.8	活化点/AP	4.0～8.0
总酸/pt	18～26	pH值	4.0～5.0
温度/℃	40～50	氟离子/ppm	15～80
促进剂/pt	3.0～6.0	电导率/（μs/cm）	≤3500
产渣量/（g/m^2）	2.0～3.0	Fe^{2+}/ppm	≤50
P比（%）	≥85%	细菌/（CFU/mL）	≤10^4
冷轧板膜重/（g/m^2）	2.0～3.0	冷轧板膜重/（mg/m^2）	20～100
冷轧板膜厚/μm	3.0～5.0	冷轧板膜厚/μm	

注：数据来源于某前处理品牌应用于生产现场的实际数据。
①1pt=0.35mm。

硅烷前处理常见问题分析

硅烷技术的过程管控与磷化有很多类似的地方，但是由于硅烷技术的膜层厚度与磷化有比较大的差别，所以在生产过程中的问题也相对比较多，下面就常见的问题进行举例分析。

1.前处理过程生锈

硅烷技术对于进入硅烷槽的白车身有比较高的要求，尤其对于板材表面质量的要求要远远超出磷化要求，其主要原因为硅烷技术为薄膜技术，膜层极薄，无法遮盖板材表面的锈蚀、打磨痕等缺陷。车身在进入硅烷前如果出现可擦拭的黄色锈迹，则经过硅烷处理后的车身硅烷膜层便会不致密，经过水洗后膜层会被加速破坏，增加生锈的面积，影响产品质量。

前处理生锈主要的来源很多，其中板材、无磷脱脂、室体温湿度、水洗防锈效果、硅烷参数、硅烷膜层致密性、前处理时间及设备停线等均会影响到前处理过程生锈。只有做好每一个细节才能够保证前处理不生锈，从而保证车身质量。

2.硅烷膜层发花、条纹

硅烷技术的产品特性主要有外观、膜重等，在日常生产过程中主要以外观作为评判标准，其中车身不同的板材材质显现出来的外观颜色有所不同，冷轧板膜层颜色为淡金黄色-金黄色，镀锌板膜层颜色一般为无色-蓝紫色，铝板的膜层颜色为无色。判断前处理是否正常一般推荐使用冷轧板进行判断，因为冷轧板相对目视比较明显，容易分辨，如果有条件可以使用手持式的XRF仪器（X射线荧光光谱仪）检测，通过提前内置曲线的方式，直接读取板材表面的膜重数据。

冷轧板上常见的硅烷膜层缺陷包括发花、条纹等，其中发花的主要问题为板材活性、脱脂清洗、硅烷槽循环等；而硅烷条纹问题的可能原因包括板材状态、脱脂清洗能力、脱脂剂被清洗能力、过程泡沫、出槽喷淋、硅烷膜层耐蚀性及过程保湿等。在车身进入电泳之前需要保证硅烷膜层的外观无发花、条纹等缺陷，如果存在此类问题会直接导致电泳漆膜表面出现发花、条纹缺陷。

镀锌板上的膜层缺陷主要为膜层发白、条纹、发花等，其中发白主要问题为板材自身存在氧化、或者

在脱脂及水洗过程中出现腐蚀或氧化，尤其板材自身出现氧化后，脱脂及水洗段很难消除，硅烷后就会出现明显的发白问题；条纹很多情况下是因为板材自身打磨比较严重或者硅烷槽出槽二次成膜造成；发花很多时候因为脱脂槽及水洗槽对板材的腐蚀比较严重或板材打磨效果差造成。电泳前目视能够看到的硅烷膜层缺陷，电泳后就会出现橘皮、条纹等问题。

铝板上的膜层缺陷主要为膜层发花、低膜重等，其中发花的主要问题为脱脂剂对镀锌板过腐蚀，造成板材表面挂灰，硅烷后存在花膜；低膜重的主要原因与脱脂也有一定的关系，铝板表面致密的氧化皮没有得到一定的刻蚀，硅烷中槽液刻蚀效果不明显的情况下，容易出现铝板膜重的情况，同样如果脱脂剂对铝板刻蚀太严重，出现挂灰时，铝板膜重会异常增加。以上缺陷电泳后容易出现外观粗糙及附着力不良等问题。

3.电泳粗糙度不合格

硅烷技术生产的电泳车身也会遇到电泳漆膜表面粗糙度值太高（表面粗糙度≥0.3μm）的问题，表面粗糙度值太高会直接影响到后道的中面涂工艺，尤其是对B1、B2的工艺影响更大。所以电泳漆膜的表面粗糙度控制尤为重要，常见的影响因素如下。

（1）前处理的影响　前处理会影响到车身表面粗糙度的因素主要包括过程生锈、硅烷膜层致密性等。很多电泳漆对于前处理的锈比较敏感，只要是有生锈现象，表面粗糙度值就会急剧增加，同时很多电泳漆对于硅烷膜层的致密性有要求，如果硅烷膜层致密性不好，同样会造成电泳漆表面粗糙度异常。

（2）电泳漆的影响　电泳车身表面粗糙度的好坏和电泳漆与硅烷的配套性也有很大关系，配套磷化的电泳数脂不需要很高的电阻，因为磷化层本身电阻比较大，会减缓外表面成膜的速度。而应用在硅烷上的电泳漆数脂电阻需要很高，因为硅烷膜几乎没有电阻，如果电泳数脂的电阻很小，那么外表面电泳漆的沉积速度会很快，漆膜就会很粗糙。另外比较常见的影响电泳漆表面粗糙度的因素还有颜基比、槽液杀菌、溶剂含量、电泳膜厚、电泳温度等。

（3）板材材质的影响　电泳车身表面粗糙度除了前处理与电泳漆的影响因素及过程管控以外，其实最重要的一点影响因素是车身本身材质的影响[2]，尤其硅烷技术对于车身板材表面粗糙度的要求要远远高于磷化的要求，因为磷化膜重为2～3g/m^2，而硅烷膜重（冷轧板）为20～100mg/m^2，属于薄膜技术，无法将板材的表面粗糙度缺陷进行遮盖，所以只有板材本身的表面粗糙度值控制在≤0.9μm，才有可能很稳定的保证车身外观表面粗糙度值≤0.3μm。

4.电泳漆膜附着力不合格

镀锌板材质自身的防腐性能要明显优于冷轧板，所以在汽车整车的外覆盖件上大量使用了镀锌板，但是由于镀锌板表面锌层相对比较活剥，硅烷技术在新能源车使用初期，出现了电泳附着力不合格问题。经过行业调研及实验室试验发现，影响镀锌板附着力不合格的因素较多，前处理段影响因素主要包括镀锌板材质本身、脱脂槽液及设备等。

（1）板材材质的影响　镀锌板材质造成附着力不良主要有两种原因：一种是冲压车间使用了钝化镀锌板（含表面做了钝化处理的涂油镀锌板），而不是单纯的使用未钝化的涂油镀锌板；另一种是镀锌板在涂装之前发生了氧化腐蚀，表面有一层稀疏的氧化层，降低了硅烷与镀锌板的结合力。

经过冲压或打磨的镀锌板，表面锌层遭到破坏，表面防锈油减少的情况下，高温及光照可以使板材表面形成氧化锌、氢氧化锌，逐渐转变成碳酸锌，可能出现的反应如下：

$$2Zn+O_2=2ZnO \quad (1)$$

$$2Zn+O_2+2H_2O=2Zn(OH)_2 \quad (2)$$

$$Zn(OH)_2+CO_2=ZnCO_3+H_2O \quad (3)$$

镀锌板初期在空气中形成的腐蚀产物相对比较稀疏，粘附力较差[3]，此类腐蚀产物经过脱脂后无法清除，甚至于面积会不断扩大，前处理电泳后无法保证油漆与基材的结合力，造成附着力不良[4]。

（2）脱脂槽液及设备的影响　就脱脂剂而言，由于硅烷技术不含P元素，配套硅烷技术使用的脱脂剂产品同步做了微调，将之前常用到的磷酸盐类产品取消，使用硅酸盐、硼酸盐等产品替代，造成了有色金属在脱脂剂清洗过程中出现了氧化或者腐蚀问题，造成附着力下降。所以脱脂剂在使用过程中需要保证槽液合适的pH值范围、合适的缓蚀剂用量以及前处理脱

脂水洗段合适的温湿度，只有充分保证以上条件才能够有效保证镀锌板的附着力[5]。

硅烷技术需要提升的方向

虽然硅烷技术经过十几年的发展已经比较成熟了，但是还有很多方面需要提升和改进，下面列举几个比较常见的项目：

1）硅烷技术对于板材活性、表面粗糙度有明确的选择和限定。

2）对对应的无磷脱脂剂提出了更高的过程防锈要求、清洗能力要求，药剂的干结、残留等需要最大限度的杜绝。

3）硅烷技术电阻相对比较低，对电泳漆提出了新的挑战，需要配套使用相对应高泳透率的电泳漆。

4）硅烷膜耐蚀性比磷化差，过程防锈及前处理停线要求更高。

5）硅烷技术在成膜过程中，双金属搭接或者间距较近位置的膜重需要重点控制等。

结语

硅烷技术目前是唯一可以替代磷化技术的新技术，不仅在环保、便捷、成本方面都有明显的优势，而且性能方面也可以满足行业的要求。但是新技术的诞生总是有很多需要改进的方面，只有通过大家不懈的努力，不断的摸索，最终才会将硅烷技术变的更加完善。

参考文献：

[1] 中华人民共和国生态环境部.污水综合排放标准GB 8978-1996[S].北京：中国标准出版社，1996.

[2] 陈慕祖，于淑霞，周杰.电泳漆膜粗糙度的测定与改善[J].上海涂料，2002，40（6）：29-32.

[3] 章小鸽.锌和锌合金的腐蚀（一）[J].腐蚀与防护，2006，27（1）：41-50.

[4] 周杰，陈杰，成亚军.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] 和军强.无磷前处理中电泳附着力事故的反思[J].电镀与涂饰，2021，40（8）：613-617.

（上接第20页）

容易过头了。

（2）车体部位组装　基座搭建好后就像盖房子完成了地基，接下来是砌墙。依次吊装各小模块并进行精度调整和紧固安装，如图4所示。

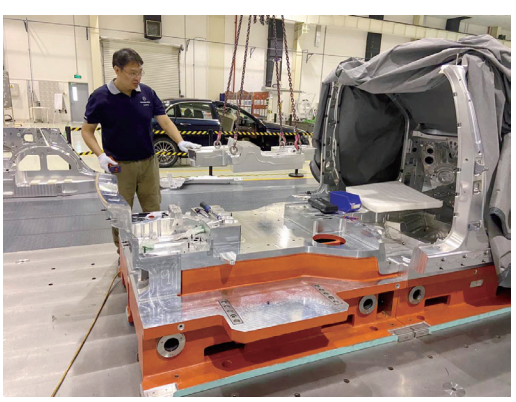

图4　Cubing模块组装

车体模块组装相对较为简单，像搭积木一样，逐层、逐块调整安装即可。

（3）四门两盖的精度调整和组装　四门两盖是整体发过来的，首先需要进行单件的精度验收，虽然其运输过程中已经进行了精细的支具固定，但长达几个月的运输过程和颠簸受力，还是会有一定的形变，尤其车门窗框区域，所以在调整过程中就需要将车门的内板和外板进行拆卸，然后通过垫片微调，最终实现合格的车门。而车门坐标系又建立在外板上，所以调整需要对测量数值进行反推，再根据反推结果调整，调整后需重新建系进行测量。该工作技术要求高、难度也高，平均一个车门的调整需耗时将近2.5天才能完成。

结语

通过对Cubing的组装和精度调整技术进行研究，并将DoE方法应用进复杂调整过程中，首次在公司内实现了Cubing的国产化组装和精度调整。此经验已在三个车型上成功推广，且效率越来越高，第三个车型整体组装时间缩短了一周，三周工作日内即可全部完成组装和精度调整，该技术可为国内Cubing的国产化制造提供成功经验。

参考文献：

[1] 侯军，杨智，代丕云.CUBING开发与应用[J].科技创新导报：工业技术，2014（31）：62.