



硅烷化代替磷化技术的环保改进

荀国宁¹ 夏宁宁² 李朝峰¹

(1. 机加分公司,山西 永济 044502

2. 工艺部,山西 永济 044502)

摘要 铆焊车间现用的清洗-磷化生产线主要承担电力电子、电控各种柜体以及个别电机盖板零部件涂装前的表面处理。该生产线采用的磷化、脱脂除锈等溶液中含有磷酸根、镍离子,以及处理过程中产生 COD/BOD 等,对环境有毒有害成分复杂,而硅烷技术由于 Si-O-Me 键的存在,形成的纳米复合层与金属基材的结合力非常牢固,提高了金属基材与漆膜之间的附着力;同时由于氨基填充了硅烷三维网络的孔隙,这层复合纳米膜层为金属基材提供了优良的耐腐蚀性。研究硅烷化在磷化工艺中的替代性是非常必要的。

关键词 硅烷化 磷化 附着力 环保

0 引言

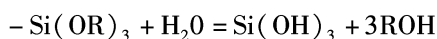
为了变流器箱体及其零部件达到一定的耐腐蚀性,在涂装前必须经过表面处理的工序。磷化作为此工序主要工艺方法,并且取得了良好的应用效果。尽管磷化工艺可以给工件提供短时防锈能力,同时作为金属底材与油漆涂层之间的过渡层具有良好的粘结力,但此工艺在生产过程中不可避免会产生能耗高、污染严重、含有害重金属镍、锌离子等,同时,由于采用磷酸主要成分进行脱脂除锈、废水中磷含量高,废水处理较困难,磷化过程产生的磷化渣易吸附在管壁和管道上,热传导速率慢,清理费用高。而在地方政府施加的环保压力大,同时出于减少能耗、降低成本的考虑,采用新型绿色前处理工艺替代传统磷化工艺的趋势愈见明显。

通过对国内外前处理厂家的调研,了解了目前环保型硅烷前处理的应用领域,可以达到的技术要求,并通过大量实验验证,总结环保型硅烷前处理技术在薄板件喷漆前处理中的应用。

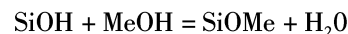
1 硅烷、磷化前处理技术介绍

1.1 硅烷成膜机理

硅烷是一类硅基的有机/无机杂化物,其基本分子式为:R'(CH₂)_nSi(OR)₃。其中-OR是可水解基团,R'是有机官能团。硅烷在水溶液中通常以水解形式存在:



硅烷水解后通过其 SiOH 基团和金属表面 MeOH 基团(Me=金属)通过缩水反应而快速吸附于金属表面:



一方面硅烷在金属表面界面上形成 Si-O-Me 共价键,另一方面,剩余的硅烷分子则通过 SiOH 基团之间的缩聚反应在金属表面上形成具有 Si-O-Si 三维网状结构的硅烷膜。该硅烷膜在烘干过程中与漆膜发生交联反应结合在一起,形成牢固的化学键。这样,基材、硅烷和油漆之间可以通过化学键形成稳定的膜层结构;同时由于氨基硅烷等封闭了硅烷三维网络的孔隙,这层复合纳米膜层为提高油漆在钢板件表面的附着力起关键性作用。成膜结构如图 1 所示。

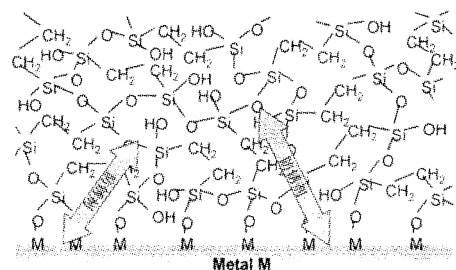


图 1 硅烷成膜结构图

1.2 磷化成膜机理

磷化处理材料的成分主要是酸式磷酸盐,其分子式可写作 Me(H₂PO₄)₂,酸式磷酸盐存在下列电离平衡:

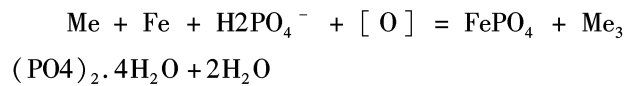


当金属放入含有氧化剂、催化剂的酸式磷酸盐

中,游离酸与基体发生反应,该反应使基体与磷化液相界面处酸度降低,难溶性的酸式磷酸盐在基体表面析出,当整个基体形成完整的酸式磷化膜时,磷化完成。

成膜过程的氢气吸附在待成膜的磷化膜表面,阻碍了磷化膜的生长,需要加入氧化剂、催化剂等,使初生态的氧转化为水。

磷化反应的总反应方程式可写作:



2 硅烷和磷化技术性能对比

2.1 磷化、硅烷化工序要求和处理板材能力,如表1所示。

表1 磷化和硅烷化工序要求和处理板材能力表

工序	磷化			硅烷		
	冷轧钢板	镀铝锌板	铝板	冷轧钢板	镀铝锌板	铝板
出光	/	/	√	/	/	/
脱脂	采用脱脂除锈二合一	采用脱脂除锈二合一	/	√	√	√
水洗			/	√	√	√
除锈			/	√	√	√
水洗	√	√	/	√	√	√
表调	√	√	/	/	/	/
磷化	√	√	/	/	/	/
硅烷化	/	/	/	√	√	√
封闭	/	/	/	√	√	√

通过对比,磷化工艺适用于冷轧钢板和镀铝锌板材质的零部件,而不能处理铝件及不锈钢材质,两种材质分别使用了两种磷化工艺;而硅烷化可对四种材质都进行表面处理,并且对材质不限制,使用同一种工艺。

现场脱脂除锈使用的是磷酸溶液或强碱溶液,表调溶液中为磷酸钛,磷化液主要成分为磷酸二氢锌,三种槽液中的磷酸根是废水中磷超标的主要原

因,同时,防锈剂磷酸镍造成污水中重金属镍、锌超标。而硅烷化使用有机酸和中性除锈剂、以及表面活性剂等作用于除油除锈,避免了废水中磷、镍、锌等的污染,使磷、镍、锌等含量将为0,硅烷化等采用的是中低温工艺,减少了能耗,降低了成本。

2.2 涂层附着力检测

检测标准执行国标《GB/T 9286 - 1998 色漆和清漆 漆膜划格实验》,如表2所示。

表2 附着力检测结果分级

分级	说明
0	切割边缘完全平滑,无一格脱落
1	在切口交叉处有少许涂层脱落,但交叉切割面积受影响不能明显大于5%
2	在切口交叉处和/或沿切口边缘有涂层脱落,受影响的交叉切割面积明显大于5%,但不能明显大于15%
3	涂层切割边缘部分或全部以大碎片脱落,和/或在格子不同部位或全部剥落,受影响的交叉切割面积明显大于15%,但不能明显大于35%
4	涂层沿切割边缘大碎片剥落,和/或一些方格部分或全部出现剥落,受影响的交叉切割面积明显大于35%,但不能大于65%
5	剥落的程度超过4级

2.2.1 磷化附着力验证情况

铆焊车间清洗 - 磷化生产线,主要用于电力电

子、电控产品各种箱体涂装前的表面处理,为油漆涂装提供清洁,附着力良好的被涂装表面;该产线自2003年开始,相关清洗工艺先后确定定型并经历可靠性验证,成功承担了与日立公司合作各种地铁箱

柜体、技术引进阿尔斯通各种箱柜体涂装前的表面处理工作。该工艺生产的产品附着力检测都能达到

0级或1级。附着力符合公司产品质量要求。

2.2.2 采用硅烷工艺制作试板检测结果如下,见表3。

表3 硅烷样板喷漆检测结果

序号	样板材质/ 表面处理		漆膜外观	膜厚(μm)/附着力(级)	
1	铝 合 金 板	酸性硅烷 碱性硅烷	底漆、面均平整 光滑,无露底、 缩孔等缺陷。	75(底漆)/0(1mm)	120(底+面漆)/0(1mm)
				70(底漆)/0(1mm)	120(底+面漆)/0(1mm)
				65(底漆)/0(1mm)	120(底+面漆)/0(1mm)
				60(底漆)/0(1mm)	110(底+面漆)/0(1mm)
2	镀 铝 锌 板	酸性硅烷 碱性硅烷	底漆、面均平整 光滑,无露底、 缩孔等缺陷。	65(底漆)/0(1mm)	95(底+面漆)/0(1mm)
				60(底漆)/0(1mm)	100(底+面漆)/0(1mm)
				60(底漆)/0(1mm)	110(底+面漆)/0(1mm)
				50(底漆)/0(1mm)	100(底+面漆)/0(1mm)
3	不 锈 钢 板	酸性硅烷 碱性硅烷	底漆、面均平整 光滑,无露底、 缩孔等缺陷。	50(底漆)/0(1mm)	100(底+面漆)/0(1mm)
				50(底漆)/0(1mm)	100(底+面漆)/0(1mm)
				50(底漆)/0(1mm)	100(底+面漆)/0(1mm)
				52(底漆)/0(1mm)	103(底+面漆)/0(1mm)
4	碳 钢 板	酸性硅烷 碱性硅烷	底漆、面漆均平整 光滑,无露底、 缩孔等缺陷。	55(底漆)/0(1mm)	105(底+面漆)/0(1mm)
				50(底漆)/0(1mm)	100(底+面漆)/0(1mm)
				55(底漆)/0(1mm)	100(底+面漆)/0(1mm)
				50(底漆)/0(1mm)	110(底+面漆)/0(1mm)
				50(底漆)/0(1mm)	100(底+面漆)/0(1mm)

结论:样板表面处理质量、漆膜外观质量、漆膜厚度、附着力均符合要求。

如磷化膜,为避免返锈情况发生,需要严格控制生产过程,必要时需对设备进行调整

3 硅烷在企业发展的前景分析

目前硅烷化技术在台湾、香港的一些企业中,已经普遍运用。应用的行业主要集中在小家电、汽车配件和飞机内饰配件等行业。在重型机械及大型制造业中应用较少,因为硅烷技术与磷化工艺相比有一定的优势,但是在实际使用推广过程有一定的限制:

4 结论

通过硅烷化试板相关实验,说明硅烷化在不锈钢、镀铝锌板、冷轧板、铝合金等表面的附着力可以满足质量要求;同时,硅烷对磷化工艺的替代,消除了污水中磷、镍、锌等的含量,可以降低污水处理站的压力;硅烷采用的中低温工艺,降低了能耗。硅烷化的实施,在日益环保要求压力增高的要求下具有理想的前景。

(1) 硅烷采用的有机合成技术,决定了成本比无机反应制造的磷化液高得多,企业出于利益考虑,大多数选用磷化工艺;

参考文献

(2) 对纯水的要求高,自来水水质易对硅烷成分造成污染,造成硅烷损耗加剧,间接的增加了成本,需要增加纯水净化设备;

(3) 硅烷槽体为有机硅成分,可能滋生细菌,需要添加杀菌剂成分;

(4) 硅烷前处理技术形成的膜层自身耐蚀性不

[1] 冯立明,王玥. 电镀工艺学. 北京工业出版社,2010,08.
 [2] 傅绍燕. 涂装工艺及车间设计手册. 机械工业出版社,2012,09.
 [3] 叶扬祥,潘肇基. 涂装技术实用手册. 机械工业出版社.
 [4] 时钧,汪佳鼎,于国琮,陈敏恒. 化学工程手册. 化学工业出版社.