

## 钢材表面硅烷处理后的防蚀性能

陈珊<sup>1</sup>, 陈仁霖<sup>2</sup>, 陈学群<sup>1</sup>, 李国明<sup>1</sup>

(1. 海军工程大学化学与材料系, 武汉 430033; 2. 马鞍山钢铁集团公司, 马鞍山 243003)

**摘要:** 采用硫酸铜点滴、线性极化、电化学阻抗等试验, 对比研究了经硅烷偶联剂(SCA)和铬酸盐表面处理后的冷轧板的耐蚀性。结果表明经硅烷偶联剂表面处理后不但提高了基材的耐蚀性能, 还提高了基材与涂层结合力, 起到和铬酸盐钝化相同的防护效果。该方法有望取代造成环境污染的铬酸盐钝化工艺。

**关键词:** 耐蚀性; 硅烷偶联剂; 铬酸盐; 电化学阻抗; 线性极化

**中图分类号:** TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-748X(2008)04-0175-03

### Corrosion Resistance of Steels after Silane Coupling Agent Treatment

CHEN Shan<sup>1</sup>, CHEN Ren-lin<sup>2</sup>, CHEN Xue-qun<sup>1</sup>, LI Guo-ming<sup>1</sup>

(1. Navy Engineering University, Wuhan 430033, China;

2. Ma'anshan Iron & Steel Co., Ma'anshan, 243003, China)

**Abstract:** The corrosion-resistance of the cold rolled steels treated with silane coupling agent (SCA) and chromate was studied by the tests of  $\text{CuSO}_4$  dropping, linear polarization and EIS etc. The results showed that the corrosion resistance of the steels and the adhesion between the steel and the coating were enhanced by the SCA surface treatment. The corrosion protection performance of silane treatment is comparable to that of chromate treatment. The conventional chromate could be replaced by the SCA treatment.

**Key words:** corrosion resistance; silane coupling agent (SCA); chromate; EIS; linear polarization

## 0 引言

腐蚀控制领域出现的“绿色”硅烷技术(SCA)已引起人们越来越多关注。硅烷偶联剂广泛用于表面处理,如热塑性增强塑料的表面处理、填充物的表面处理、密封胶、树脂、混凝土、水交联性聚乙烯、树脂封装材料、胶粘剂及其它<sup>[1]</sup>。美国 W.J. van Ooij 教授对 SCA 在金属防腐预处理上的应用已经开展了二十多年研究,从 SCA 溶液最佳优化、成膜工艺、膜的性质及与涂层结合后的防腐蚀作用做了详细研究<sup>[2]</sup>;徐溢对成膜工艺及膜的性质研究更为详细全面<sup>[3]</sup>。硅烷技术具有环保、涂层结合力大、提高耐蚀性等优点,有望取代传统的磷化和铬酸盐处理技术<sup>[4-8]</sup>。但在这方面真正有效地应用于工程实际的例子还很少。本工作采用硫酸铜点滴、线性极化、电化学阻抗等试验,研究经过 SCA 处理后基材的耐蚀性以及和涂层结合后的附着力,考察 SCA 表面预处

理对钢材的防护性效果。并与铬酸盐表面处理样品进行了耐蚀性能比较。

## 1 试样制备和试验方法

### 1.1 试验材料

选用乙烯基硅烷偶联剂配制用于钢材表面处理的试验溶液,SCA:乙醇:水 = 1:1:1,用醋酸调节 pH 值为 3.5~4.1。

试验基材选用冷轧 Q235 钢,厚度 0.8 mm,表面用金相砂纸磨至 800#,然后经碱洗除油,清水漂洗,再用热空气吹干。

### 1.2 试验钢板的表面处理

作为对比,试板采用以下 7 种表面处理方式。

试板 A:空白样品,未处理。试板 B:在 5%SCA 溶液中浸泡 15 s,然后氮气吹干,再继续浸入 5%SCA 溶液 15 s,经氮气吹干,再加热到 100℃ 保温 30 min。试板 C:在铬酸盐溶液中浸泡 1 min,吹干,60℃ 烘干 10 min。试板 D:与试板 B 采用同样处理方法,但未完全浸入溶液,留有一小部分未处理区域。试板 E:空白未处理表面上直接喷涂(60±5)

收稿日期:2007-03-28

基金项目:海军工程大学基金资助项目(E308)

$\mu\text{m}$  聚酯涂层。试板 F: 在 5% SCA 溶液中浸泡 15 s, 然后氮气吹干, 再继续浸入 5% SCA 溶液 15 s, 用氮气吹干, 表面喷涂  $(60 \pm 5) \mu\text{m}$  聚酯涂层。试板 G: 在铬酸盐溶液中浸泡 1 min, 吹干, 60 烘干 10 min, 表面喷涂  $(60 \pm 5) \mu\text{m}$  聚酯涂层。

### 1.3 $\text{CuSO}_4$ 点滴试验

配制 4%  $\text{CuSO}_4$  溶液, 对试板 C、D 进行点滴试验。点滴后观察记录  $\text{CuSO}_4$  液滴颜色开始发生变化的时间。

### 1.4 线性极化试验

测试 A、B、C 三种无聚酯涂层试板的腐蚀速率, 评价不同处理成膜方式对提高基材耐蚀性的作用。试验溶液为 3% NaCl, 温度 25。在测试前试板 B、C 浸入试验溶液中 2 h, 以达到系统稳定, 而试板 A 在放入试验溶液后立即进行测试。扫描电位范围  $E_{\text{corr}} \pm 10 \text{ mV}$ 。

### 1.5 涂层交流阻抗测试

对涂有聚酯的 E、F 和 G 三种不同预处理样品进行交流阻抗测量。通过测试涂层的阻抗值来比较不同表面处理状态在相同涂层条件下对提高钢材耐蚀性所起的作用。试验仪器为美国 PARASTA T2263; 试验溶液为 3% NaCl, 试验电位控制在自腐蚀电位。

### 1.6 Machu 试验

该加速试验用来评价 E、F 和 G 三种涂层试板的耐蚀性。试验方法如下: 测试前, 将涂层样品表面划交叉线, 然后分别浸入 1 000 ml 5% NaCl + 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液, 温度保持在 37, 24 h 后将试板取出并用胶带沿着划痕将剥落的涂层撕掉。测出剥落层宽度来评价被测系统的涂层附着力, 并比较它们的耐蚀性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CuSO}_4$ 点滴试验结果

对试板 A、B、C 进行点滴试验发现: 试板 A 浸泡时间小于 1 min 就发生变色, 并且极快地全部变色。试板 B、C 浸泡时间均大于 6 min 后才在局部小区域出现变色。在显微镜下观察发现, 液滴内局部出现细小颗粒状锈点, 经过一段时间后逐渐扩散到其他区域。说明薄膜的存在阻碍了腐蚀进一步发展, 延缓了腐蚀过程。

图 1 为试板 D 同一表面不同处理区域的对比试验情况。左边为基材(冷轧板), 右边为经过 SCA 处理后的同一试板, 经过 30 min 后, 可以看出左边

的  $\text{CuSO}_4$  液滴, 横跨 SCA 处理边界线的左侧已经出现红锈, 颜色变深; 液滴的右侧颜色很浅, 且可明显看出, 颜色是从左侧扩散过来的。试板右边的液滴依然是浅兰色的  $\text{CuSO}_4$  颜色, 并未发生反应。说明经过 SCA 处理后基材的耐蚀性有了提高。

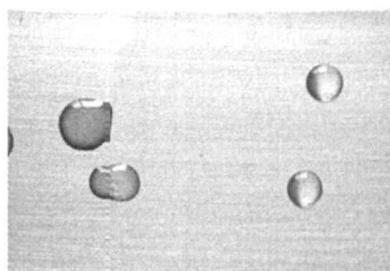


图 1 30 min 后 D 板上  $\text{CuSO}_4$  液滴及颜色

SCA 处理提高耐蚀性的原因主要是与 SCA 水解反应后与钢材表面作用成膜有关。SCA 可用  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$  表示, 其中 R 为不能水解的反应性有机官能团, X 为水解基团, 如烷氧基、酰氧基、卤素等, 遇水可分解为硅醇。水解反应简式为:



硅醇缩合脱水生成低聚物, 与无机金属底材表面以  $-\text{Si}-\text{O}-\text{M}$  键相结合, 形成网状结构的膜覆盖在底材表面<sup>[4]</sup>。这种以共价键为主要结合方式的膜阻碍了腐蚀的进行, 从而提高了基体材料耐蚀性能。

### 2.2 线性极化试验结果

图 2 所示 A、B 和 C 为三种试板的极化曲线, 从曲线可以看出经 SCA 及铬酸盐处理的试板斜率  $E/I$  均高于裸板, SCA 处理的试板  $E_{\text{corr}}$  比裸板高 80 mV 左右, 铬酸盐钝化试板  $E_{\text{corr}}$  比裸板高 30 mV 左右。说明经过处理后所形成的膜对于腐蚀过程有一定阻止作用。从腐蚀学观点来看, 硅烷偶联剂所形成的 Si/Fe 体系能起到如下作用:

首先, 通过在钢板表面形成 FeOSi 共价键而使硅烷膜紧紧地钉扎在金属基体上, 共价键的形成是通过 SiOH 基团及钢板表面 FeOH 基团的相互反应:



钢板表面形成的 FeOSi 键密度越大, 在金属基体和膜之间的作用力也越大。

表面形成的 FeOSi 键本身并不稳定。当遇到大量水的时候, 反应(1)会向左边方向进行。由于表面 FeOSi 键的水解, 表面附着力将会降低, 硅烷膜就失去保护作用。因此, 必须阻止反应向左进行。一般而言, 可以通过如下途径提高硅烷膜疏水性: 即通过 SiOH 基团间的相互反应生成高度交叉的 Si-

OSi 网。



由于 SiOSi 本身具有疏水性, 当表面形成大量 SiOSi 基团时, 硅烷/Fe 的疏水性肯定很强。另外, 高度交叉的 SiOSi 网之间孔隙很小, 进一步阻碍水的渗透<sup>[4]</sup>。

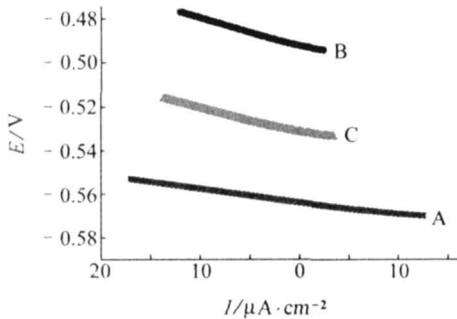


图 2 三种试样的极化曲线

### 2.3 交流阻抗测试结果

分别对试板 E、F 进行交流阻抗测试。经在 3% NaCl 溶液浸泡 2 天、4 天、及 50 天后分别测出其阻抗值。测试结果见图 3。

从图 3a、b 可以看出: 浸泡 2 天时, 经过 SCA 处理的钢板和未经过处理的冷轧板的阻抗值差别不大, 此时水还没有渗透至涂层, 所测值只是涂层阻抗值。从图 3e 可以看出: 浸泡 50 天后, 当溶液已从涂层渗透到钢板表面时, 经过 SCA 处理后涂聚酯的冷轧板, 其阻抗值比未经 SCA 处理板的阻抗值要高。表明经过 SCA 处理后, 不但提高基材自身耐蚀性, 也提高涂层致密度, 使材料耐蚀性得到明显改善, 尤其是在涂层保护的后期。

### 2.4 Machu 试验结果

从图 4 可以看出: 经过 SCA 和铬酸盐处理的试板涂聚酯后的划痕腐蚀宽度要比直接涂聚酯的宽度小得多, 未经处理而直接涂聚酯的试板表面涂层已经被严重破坏并且卷起。

硅烷可与金属基体形成极强的 Me-O-Si 键, 而硅烷的有机部分又可与表面聚合物涂层系统形成化学键, 硅氧烷键的形成可大大提高表面聚合物涂层与基体冷轧板的结合力<sup>[9]</sup>。

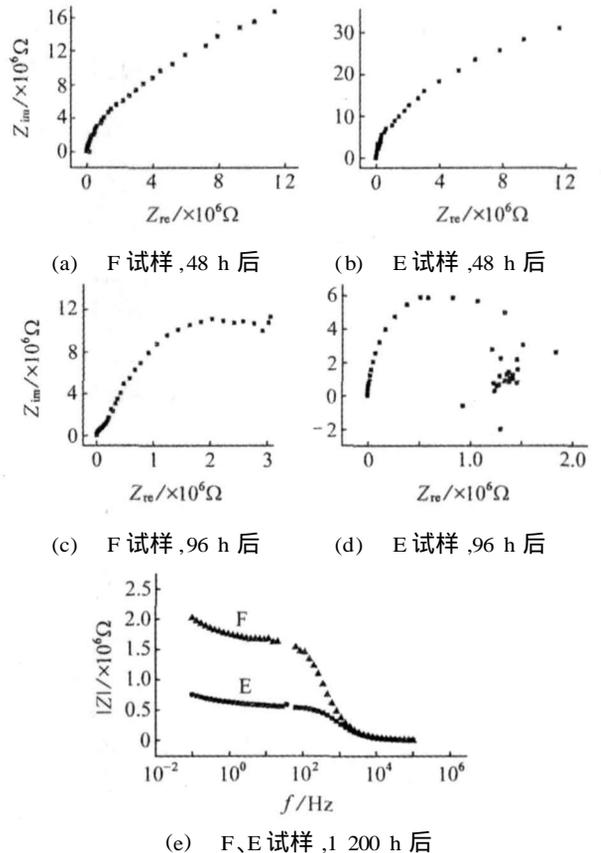
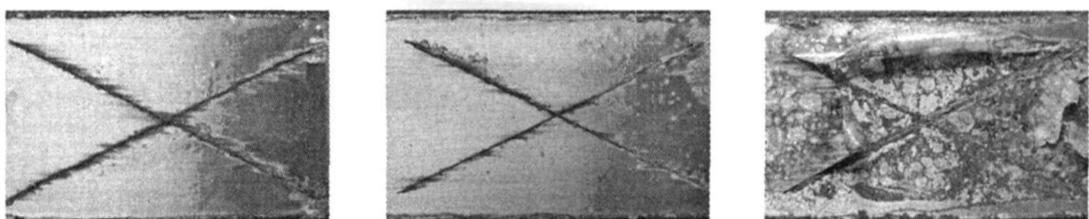


图 3 涂层试板的 Nyquist 图和 Bode 图

## 3 结 论

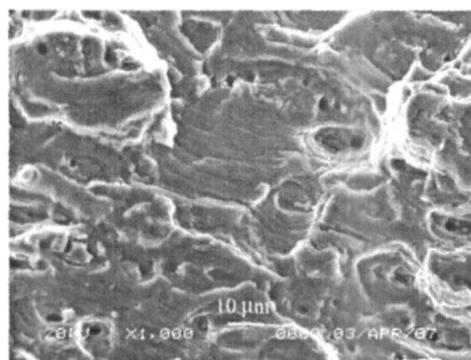
- (1) 冷轧钢板表面经过 SCA 处理后, 可形成致密膜, 明显提高钢材耐腐蚀性能。
- (2) 在钢板表面形成 SCA 膜后, 表面涂覆涂料, 涂层的阻抗值明显提高。并且与基体结合力也大大增强, 能取得和传统铬酸盐钝化处理相近的防腐蚀效果。



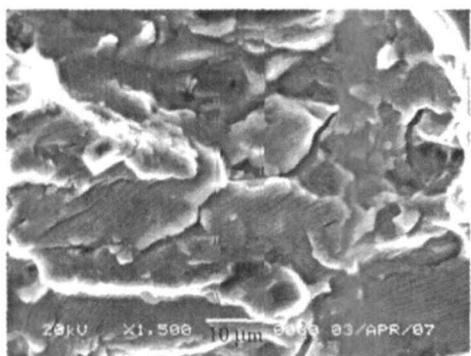
(a) SCA 处理 (b) 铬酸盐处理 (c) 未处理

图 4 三种处理方式试板的 Machu 试验结果

(下转第 188 页)

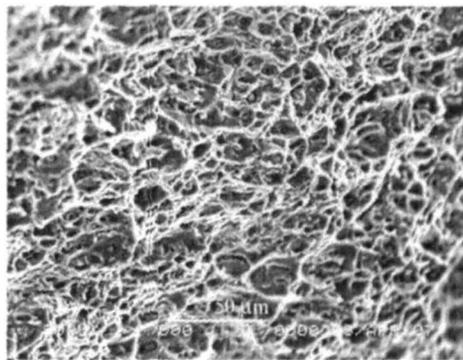


(a) 2024-T3 裂纹扩展区

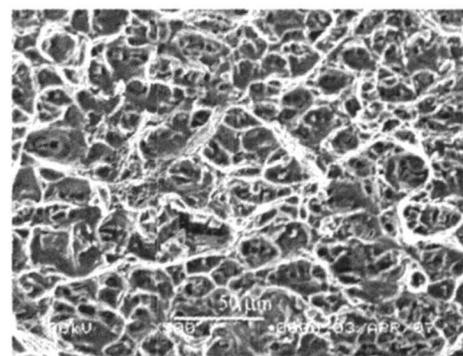


(b) 7075-T6 裂纹扩展区

图5 裂纹扩展区疲劳条带的SEM形貌



(a) 2024-T3 瞬间断裂区



(b) 7075-T6 瞬间断裂区

图6 瞬间断裂区韧窝的SEM形貌

(3) 化铣试样一般在铣切圆角的根部发生疲劳断裂,其断口微观形貌呈现出典型的疲劳断裂特征。

参考文献:

[1] 威廉 T 哈里斯. 化学铣切[M]. 北京: 国防工业出版社,1983:128,137.

社,1983:128,137.

[2] ADET 0049, 空客化铣质量标准[S].

[3] 蔡泽高,刘以宽,王承忠,等. 金属磨损与断裂[M]. 上海: 上海交通大学出版社,1985:283.

(上接第 177 页)

对于 SCA 在钢铁材料防腐蚀预处理上的生产应用正在进一步的研究中。

参考文献:

[1] 杨俊华,肖旭. 国外有机硅的发展动向[J]. 化工新型材料,1997(7):6-9.

[2] Danqing Zhu, W J van Ooij. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl] amine and vinyltriacetoxysilane[J]. Progress in Organic Coatings, 2004(49):42-53.

[3] 徐溢,滕毅,徐铭熙. 硅烷偶联剂应用现状及金属表面处理新应用[J]. 表面技术,2001,30(3):48-51.

[4] 徐溢,王楠,张小凤,等. 直接用作金属表面新型防护涂层硅烷偶联剂水解效果分析[J]. 腐蚀与防护, 2000,21(4):157-159.

[5] W J van Ooij, D Zhu. Effect of a mine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes[J]. Corrosion 157,2001:413-420.

[6] 王雪明,李爱菊,李国丽,等. 硅烷偶联剂在防腐涂层金属预处理中的应用研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005,23(1):146-150.

[7] 张明宗,管从胜,王威强. 有机硅烷偶联剂在金属表面预处理中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术,2001,13(2):96-100.

[8] 徐溢,王楠,徐铭熙. 钢铁表面防腐硅烷膜表面涂层[J]. 重庆大学学报(自然科学版),2001,24(2):135-136.

[9] 陆峰,W J van Ooij. 铝合金表面硅烷处理后腐蚀性能的研究[J]. 材料工程,1998(8):18-20.