

试验研究

表面活性剂对铝合金表面电化学沉积硅烷膜层的影响

徐以兵,何德良,周舟,钟建芳

(湖南大学化学生物传感与计量学国家重点实验室,湖南长沙 410082)

[摘要] 采用交流阻抗技术研究了表面活性剂对不同条件下双-1,2-[3(三乙氧基)硅丙基]四硫化物硅烷在铝合金表面阴极电化学辅助沉积成膜的影响。研究表明:在硅烷溶液中加入表面活性剂进行改性,可降低硅烷在铝合金表面电化学沉积的阴极沉积电位,抑制硅烷沉积过程中的析 H_2 作用,改善电极界面区域硅烷成膜环境。试验证明:硅烷溶液中表面活性剂的最佳改性浓度为0.03%,在此浓度下,铝合金表面硅烷阴极电沉积的最佳沉积电位为-1.6 V。

[关键词] 表面活性剂;铝合金;最佳沉积电位;硅烷膜;电化学沉积

[中图分类号] TG178

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0001-03

Effects of Surfactant on Electrochemical Deposition of Silane Films on Aluminum Alloy

XU Yi-bing, HE De-liang, ZHOU Zhou, ZHONG Jian-fang

(State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, Hunan University, Changsha 410082, China)

[Abstract] The effect of surfactant on deposition of Bis-1,2-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide (BTSPS) silane films on aluminum alloy at different conditions was investigated by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the decreasing of electrodeposition potential, the hydrogen evolution and the improvement of interface region of electrode could be reached while the surfactant is added into the silane solution. It can be found that the optimum concentration of surfactant is 0.03%, and a critical cathodic potential for silane deposition is -1.6V under experimental conditions.

[Key words] Surfactant; Aluminum; Critical cathodic potential; Silane film; Electrochemical deposition

0 引言

硅烷化处理技术是一种既环保,实用效果又好的金属表面处理技术,主要通过硅羟基和金属氧化物反应以及硅烷羟基自身发生缩合反应而实现。在实际沉积过程中,影响膜层性能的因素较多,如成膜方式^[1-4]、掺杂技术^[5-7]、硅烷的种类和浓度^[8]、溶液的pH^[9-10]等。近年,随着人们研究的不断深入,在膜层厚度、致密性和机械性能等方面都有了较大的进步。然而人们研究的关注点基本在沉积方式上,如电化学辅助沉积^[11-12]、双层硅烷成膜技术^[13]、一次沉积多元复合硅烷膜技术^[3]等,对硅烷溶液改性的研究较少。

通常对沉积液的改性,是在溶液中加入无机盐、有机盐、表面活性剂等添加剂,以提高沉积膜层的致密性、增强膜层的机械性能和防腐蚀性能。其中,表面活性剂是很多电沉积工艺中最

普遍的一类添加剂,特别是在电镀工艺中,常用作润湿剂^[14]、平整剂,起到防止镀层出现针孔以及平整膜层的作用。同样,硅烷电化学辅助沉积作为一种与电镀相类似的技术,可能在沉积的过程中也存在与电镀相类似的一系列问题。所以在硅烷溶液中加入一定量添加剂以改善硅烷的沉积是一个值得人们关注的方向。

实验以电化学辅助沉积技术为基础,在硅烷沉积液中加入微量的表面活性剂用作辅助沉积剂,改善硅烷沉积液的性质,降低电化学沉积时的析 H_2 作用,使较低电位下的硅烷沉积成为可能,并利用低电位下电极表面金属氧化物活性高、界面区域 OH^- 浓度高等性质,优化电化学沉积条件,以期得到膜层更厚、防腐蚀性能更好的硅烷膜层。试验采用交流阻抗技术测试了一系列浓度及不同阴极沉积电位下表面活性剂的加入对硅烷膜层性能的影响,同时分析了表面活性剂对铝合金表面硅烷电化学沉积的作用机理。

1 试验部分

试验材料为L1铝合金,试样尺寸为18mm×20mm,以环氧

[收稿日期] 2008-03-29

[基金项目] 长沙市科技计划项目(K061018-12)

[作者简介] 徐以兵(1980-),男,江苏盐城人,硕士,主要从事金属环保型防腐蚀预处理研究。

树脂封闭处理,机械打磨至镜面,依次用丙酮、碱液在超声波中清洗,再用二次蒸馏水冲洗数遍,吹干,在空气中放置 24h 后备用。试验中选用双-1,2-[3(三乙氧基)硅丙基]四硫化物(纯度 98%,工业级产品)为沉积硅烷,使用前未经纯化处理,其他药品均为分析纯。硅烷溶液由质量分数为 6.6% 的硅烷、6.2% 二次蒸馏水、87.2% 的无水乙醇组成,充分搅拌后用醋酸和氨水调 pH 至 6.5, 25℃ 下水解 48h 待用。以 CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器公司生产)作为恒电位电源,在电极表面施加一定恒电位,沉积 20min 后取出样品用 N_2 吹干,在 100℃ 下烘烤 8h。电化学沉积和测量采用三电极体系,以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂片作为辅助电极,工作电极和参比电极之间以鲁金毛细管消除溶液电阻。

采用 CHI660B 电化学工作站测量沉积硅烷膜层的电化学阻抗谱,测试频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz,交流幅值为 10mV。测试在开路电位(OCP)下进行,电解质溶液为二次蒸馏水配制 3% 的 NaCl 溶液,所有测试电极在电解质溶液中浸泡 4h 后测试,试验温度为室温。

2 结果与讨论

2.1 四硫化物硅烷(BTSPS)溶液中制备的硅烷膜

图 1 是四硫化物硅烷空白溶液(未加表面活性剂)中制备的硅烷膜覆盖铝合金电极在 NaCl 溶液中的交流阻抗图,由图 1a 阻抗 Bode 图看出,低频区阻抗 ($|Z|_{LF}$) 随沉积电位负移而逐渐降低,据交流阻抗公式 $\lg |Z|_{LF} = \lg (R_s + R_{ct})$ (注: R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电极的极化电阻),可知 $|Z|_{LF}$ 的变化和 R_{ct} 成正比。阻抗 Bode 图说明随着沉积电位向阴极负移,膜层的极化电阻 R_{ct} 降低, R_{ct} 是电极抗腐蚀能力的反映,由此可知电极的抗腐蚀能力下降。在图 1b 中,相角 Bode 图的低频区也同样存在类似的变化趋势,然而在中高频区,较低阴极电位下制备的膜层的相角值要比 -0.8 V 下制备的膜层相角值高,这一现象说明低阴极电位下制备的膜层容抗值较大,这可能是由于膜层较厚所致。

2.2 表面活性剂改性 BTSPS 溶液中制备的硅烷膜

在四硫化物硅烷溶液中分别添加 0.01%、0.02%、0.03%、0.04% 的表面活性剂改性硅烷溶液,并在各改性浓度条件下,选取 -0.8 V、-1.2 V、-1.6 V、-2.0 V、-2.4 V 作为沉积电位制备硅烷膜覆盖铝合金电极。电极制备完成后以 EIS 测试电极表面覆盖膜层的性能,图 2 为 0.03% 的表面活性剂改性硅烷溶液中所制备的硅烷膜覆盖铝合金电极的 Bode 图谱。从图 2a 阻抗 Bode 图上可以看出, $|Z|_{LF}$ 明显大于图 1 中膜层的 $|Z|_{LF}$,这说明表面活性剂改性硅烷溶液后,膜层的极化电阻 R_{ct} 变大,抗腐蚀能力增强。同时由图可以看出 $|Z|_{LF}$ 变化趋势与图 1 中不同,随着沉积电位的负移, $|Z|_{LF}$ 变大,至 -1.6 V 时达到最大值。在相角 Bode 图的高频区,可以看到,改性溶液中所沉积出的膜层相角值 $|\theta|$ 呈现出与 $|Z|_{LF}$ 规律相似的变化,由交流阻抗的性质可知,高频区的 θ 与双电层微分电容 C_d 有关,据公式 $\tan(-\theta) = R_{ct}\omega C_d / (R_s + R_{ct} + R_s R_{ct} \omega^2 C_d^2)$ (ω 为角频率), C_d 的变化与 $-\theta$ 呈反比,从图 2b 中可以看出 C_d 随着沉积电位的负移逐渐变小,至 -1.6 V 达到最小值,当电位进一步负移时, C_d 变大。以上现

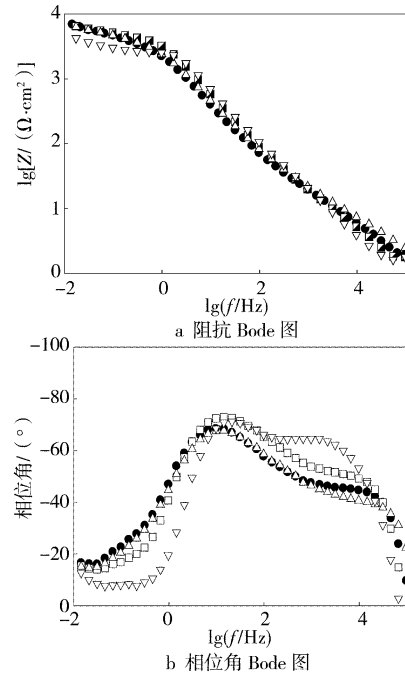
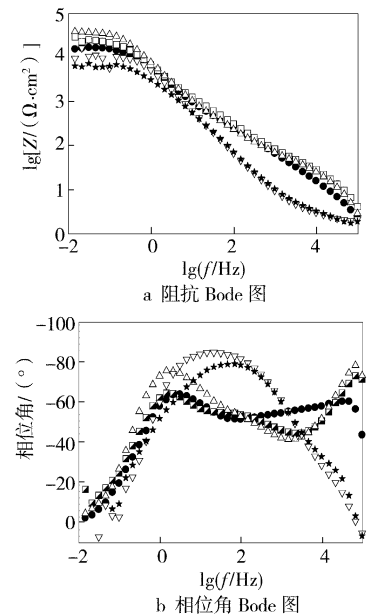


图 1 3% NaCl 溶液中测得的铝合金表面 BTSPS 膜层在不同沉积电位下的 Bode 图

● — -0.8 V □ — -1.2 V △ — -1.6 V ▽ — -2.0 V

Figure 1 The bode plots of BTSPS films covered on aluminum alloy in 3% NaCl solution

象证明硅烷溶液经改性后,较低沉积电位不会导致硅烷膜层防腐性能下降,反而由于表面活性剂的存在,膜层的厚度得到提高,防腐性能得到进一步增强。



● — -0.8 V □ — -1.2 V △ — -1.6 V
▽ — -2.0 V ★ — -2.4 V

图 2 0.03% 表面活性剂改性硅烷溶液后在铝合金表面沉积的 BTSPS 膜层在 3% NaCl 溶液中测得的 Bode 图

Figure 2 The bode plots of BTSPS films covered aluminum alloy in NaCl solution

图 3 是不同质量分数表面活性剂改性溶液后所沉积膜层的低频区阻抗图,由图可以看出,不同浓度表面活性剂改性硅烷溶液中沉积的膜层 $|Z|_{LF}$ 具有相同的变化规律,在 -1.6 V 时沉积的

膜层均有最大的 $|Z|_{\omega}$ 值,这样的现象说明,表面活性剂的存在改变了硅烷电化学沉积规律。同时,由图可见:表面活性剂的添加浓度对沉积膜层的性能有明显的影 响,随着溶液中表面活性剂质量分数的增加, $|Z|_{\omega}$ 逐渐变大,至0.03%时达到最佳添加浓度,更大质量分数的表面活性剂浓度改性溶液,则 $|Z|_{\omega}$ 迅速减小。

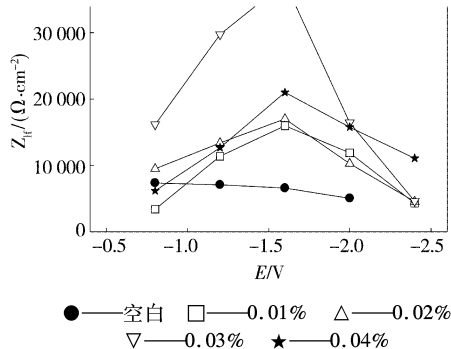


图3 不同条件下所制备膜层的低频阻抗图
Figure 3 The low-frequency impedance of silane films prepared at different conditions

另取电化学阻抗谱中电容和电阻转变区间 45° 相角处的频率为特征频率 f_b ,考察各膜层的致密性。据公式 $f_b = s / (2\pi\epsilon\rho)$ (s 为膜层表面的孔隙率, ϵ 为膜层的介电常数, ρ 为膜层密度,实验中认为不同膜层的 ϵ, ρ 相同),可知 f_b 的变化即反映了膜层孔隙率 s 的变化。图4为不同质量分数表面活性剂改性溶液后制备的硅烷膜层的 f_b 变化趋势图,由图可以看出,空白溶液中制备的膜层 f_b 值较大,且随着沉积电位的负移, f_b 持续增大,至 -2.0 V时, f_b 增至 2.5 Hz左右。添加表面活性剂改性溶液后, f_b 明显降低,在单一浓度表面活性剂改性溶液中所沉积硅烷膜层的 f_b 具有和图3中 $|Z|_{\omega}$ 类似的变化规律。而不同浓度表面活性剂改性溶液中沉积的膜层,高低沉积电位有不同的变化规律,高电位(-0.8 V、 -1.2 V)下随着表面活性剂浓度的提高 f_b 逐渐下降,至0.03%时达到最低,更高的表面活性剂浓度下, f_b 变大;在低电位下(-2.0 V、 -2.4 V),随着表面活性剂浓度的提高 f_b 逐渐减小。由图还可以看到,不同改性条件下在 -1.6 V时制备的膜层的特征频率 f_b 基本相近, 0.2 Hz左右,即在改性溶液中,此电位下沉积的膜层孔隙率相差不多。

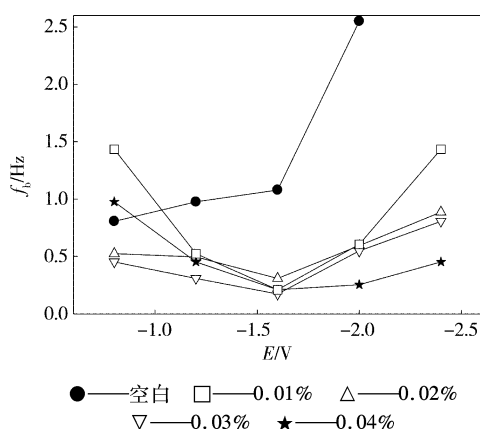


图4 不同浓度表面活性剂改性溶液后制备的硅烷膜层的特征频率随阴极沉积电位的变化图

Figure 4 Variation of the breakpoint frequency of silane films prepared at different concentrations of surfactant with the cathodic potential

2.3 表面活性剂对硅烷沉积的作用机理分析

据 Hu Jiming^[1] 等对电化学辅助沉积技术的研究,认为在较低的阴极电位下,由于电极表面的析 H_2 的作用,致使所沉积的膜层表面孔隙率高,不能得到防腐蚀性能较好的膜层。然而文中前述的试验结果却显示在硅烷溶液中添加表面活性剂能够使低电位下的硅烷沉积成为可能,并且在低电位下沉积出的膜层的防腐蚀性能更好。对这样的试验结果,分析认为有如下2种可能:一方面是因为电化学沉积时,表面活性剂吸附于电极界面,形成定向膜,阻碍 H^+ 的传递,抑制 H 的生成。另一方面表面活性剂起到润湿剂的作用,减小电极表面张力,避免氢气气泡的形成,稳定了电极界面电学性质。由于这两方面的作用,低阴极电位下的电极界面区域 OH^- 浓度得到明显提高, H_2 析出减少,对界面区域离子状态的扰动较小,也不会已在沉积膜层中产生过多气孔,所以电极表面能沉积出更厚的膜层。根据该机理,可以解释试验中表面活性剂改性硅烷溶液后,硅烷膜层的防腐蚀性能得到提高,且在低电位沉积的硅烷膜层防腐蚀性能优于高电位沉积硅烷膜层。然而并不是表面活性剂浓度越高越好,高浓度的表面活性剂可能有阻滞硅烷聚合的作用,降低膜层的厚度,也即降低膜层的防腐蚀性能。

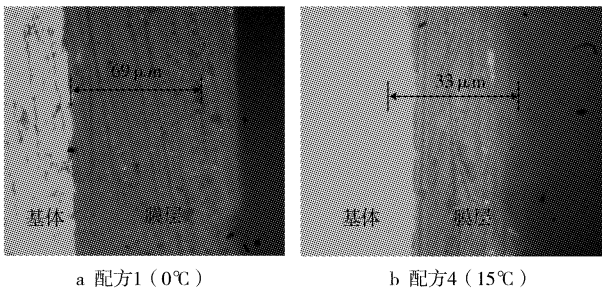
3 结 论

- 1) 在双-1,2-[3(三乙氧基)硅丙基]四硫化物硅烷溶液中添加表面活性剂可以提高硅烷的电化学沉积性能,结果表明0.03%的表面活性剂改性硅烷溶液,能得到最佳改性效果。
- 2) 双-1,2-[3(三乙氧基)硅丙基]四硫化物硅烷溶液中添加表面活性剂后的临界沉积电位为 -1.6 V。该条件下沉积的硅烷膜层防腐蚀性能优越。
- 3) 根据EIS数据中的 f_b 和 $|Z|_{\omega}$ 变化规律,分析认为添加表面活性剂改性溶液,能够显著降低低阴极电位硅烷沉积过程中的析 H_2 影响,提高硅烷膜致密性,增强膜层防腐蚀性能。

[参 考 文 献]

- [1] 张金涛,胡吉明,张鉴清,等. 金属涂装预处理新技术与涂层性能研究方法进展[J]. 表面技术, 2005, 34(1): 1-4
- [2] Subramanian V, Van Ooij W J. Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating[J]. Surf. Eng., 1999, 15(2): 168-172
- [3] Zhu D, Van Ooij W J. Enhanced corrosion resistance of AA 2024T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl] amine [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(7): 1113-1125
- [4] Sheffer M, Groysman A, Mandler D. Electrodeposition of sol-gel films on Al for corrosion protection[J]. Corros Sci, 2003, 45: 2893-2904
- [5] Palanivel V, Huang Y, Van Ooij W J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl solution[J]. Prog Org Coat, 2005, 53: 153-168
- [6] Trabelsi W, Cecilio P, Ferreira M G S, et al. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates[J]. Progress in Organic

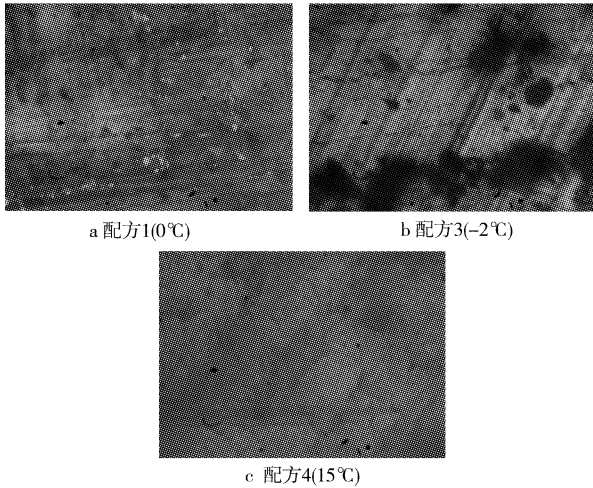
(下转第57页)



a 配方1 (0°C) b 配方4 (15°C)

图4 阳极氧化膜的横截面形貌

Figure 4 Morphology of transverse section of anodic film



a 配方1(0°C) b 配方3(-2°C)
c 配方4(15°C)

图5 ZL301 膜层的微观形貌

Figure 5 Morphology of anodic film for as cast ZL301 alloy

上升,随着氧化膜的不断增厚,氧化电压随之增加,当氧化膜厚度不断增长时,电压也随时趋于平缓。也就是说,在正常氧化条件下,氧化膜厚度与电压成正比。在配方4的电解液中,生成电压在40min后趋于平缓。其原因是:有机酸和硫酸盐电解液在硬质阳极氧化过程中,处于非正常氧化条件下,氧化膜厚度与电压不成比例关系^[12]。氧化电压除了受膜厚的影响外,还要受氧化液成分的影响。

3 结论

1) 研究开发了一种适合于铸造铝合金 ZL301 的脉冲硬质

阳极氧化最佳工艺。ZL301 在表 2 中配方 1 (0°C) 的工艺条件下进行硬质阳极氧化处理,该工艺膜层厚度可大于 60μm,平均硬度 HV≥300。

2) 阳极化过程中膜的生成电压低,膜层致密光滑,尤其是膜层光泽度和颜色优于草酸法、有机酸和硫酸盐电解液法得到的膜层。充分展现了脉冲电源在提高硬质氧化膜成膜速度、硬度和耐磨性方面的优势。

3) 配方 1 的工艺比草酸法、有机酸和硫酸盐电解液法工艺稳定,成膜的质量高,而且操作方便,可认为是一种适用于 ZL301 铸造铝合金的最佳工艺配方。

[参 考 文 献]

- [1] 黄伯云. 有色金属材料工程(上)[M]. 北京:化学工业出版社, 2006. 140-141
- [2] Yokoyama K, Konno H, Takahashi H, et al. Advantages of pulse anodizing [J]. Plating and Surface Finishing, 1982, 69(7):62
- [3] 王平. 多孔型阳极氧化膜的形成机理[J]. 材料保护, 2005, 38(6): 28-29
- [4] 欧阳新平,张振邦,叶斌. 铸铝合金硬质阳极氧化[J]. 材料保护, 1996, 29(5):13-15
- [5] 马骏,赵占西,苏冬云. 铸铝合金硬质阳极氧化工艺分析及改进[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 30-32
- [6] 阎永京. 不同铝合金在硫酸液中硬质阳极氧化工艺的研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 9:463-465
- [7] 赵金安. 镁铝合金阳极氧化表面处理工艺研究[J]. 山西化工, 2007, 27(3):13-14
- [8] 马骏,赵占西,苏冬云. 等. ZL302 铸铝电机端盖硬质阳极氧化工艺[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(4): 186-187
- [9] 周建军,蒋忠锦. 铸造铝合金硬质阳极氧化工艺研究[J]. 材料保护, 1998, 31(9):15-17
- [10] 刘忆,刘凤霞. 工业纯铝硬质阳极氧化的工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6):32-35
- [11] 杨昌林. 铝及铝合金脉冲阳极氧化膜性能的研究[J]. 电镀与环保, 2006, 26(4): 33-35
- [12] 朱祖芳. 脉冲技术在铝合金硬质阳极氧化中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(6):140-148

(上接第3页)

Coatings, 2005, 54: 276-284

- [7] Palanivel V, Zhu D, Van Ooij W J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminium alloys [J]. Prog Org Coat, 2003, 47: 384-392
- [8] Van Ooij W J, Zhu D, Stacy M, et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes [J]. Tsinghua Science & Technology, 2005, 10(6): 639-664
- [9] 徐溢,唐守渊,滕毅,等. 金属表面处理用硅烷试剂的水解与缩聚[J]. 重庆大学学报, 2002, 25(10): 72-74
- [10] 王云芳. 双-[3-(三乙氧基)硅丙基]四硫化物水解及其水溶胶的固化研究[J]. 咸阳师范学院学报, 2006, 21(2): 32-36

- [11] Hu Jiming, Liu Liang, Zhang Jianqing, et al. Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection [J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58: 265-271
- [12] Hu Jiming, Liu Liang, Zhang Jianqing, et al. Effects of electrodeposition potential on the corrosion properties of bis-1, 2-[triethoxysilyl] ethane films on aluminum alloy [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 3944-3949
- [13] Subramanian V, Van Ooij W J. Effect of amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes [J]. Corrosion, 1998, 54(3): 204-215
- [14] 杨余芳,龚竹青,阳征会,等. 光亮微晶态镍铁合金箔电沉积[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(6): 977-982