混合硅烷体系对冷轧钢表面进行硅烷化处理的研究

林震，羡小超，谭世语
（重庆大学 化学化工学院，重庆 400030）

[摘 要] 采用双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺和乙烯基三乙酰氧基硅烷的混合体系，对冷轧钢表面进行硅烷化处理，通过监测硅烷水解液在不同水解时间的pH值和电导率，研究其稳定性能，并研究了硅烷含量和水解溶剂中乙醇的含量对所制备硅烷膜耐腐蚀性能的影响。结果表明：混合硅烷体系的水解液具有较好的稳定性；当混合硅烷含量为2%，水解溶剂中乙醇含量为20%时，所制备硅烷膜具有较好的耐腐蚀性能，且满足工业应用要求。

[关键词] 双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺；乙烯基三乙酰氧基硅烷；冷轧钢；硅烷化处理；耐腐蚀性能
[中图分类号]TG174.44 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)05-0050-03

Study on Silance Surface Treatment for Cold Rolled Steel by Silane Mixture

LIN Zhen, *XIAN Xiao-chao*, *TAN Shi-yu*
(Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

[**Abstract**] The silane surface treatment based on the mixture of bis(triethoxysilylpropyl)amine and vinyltriacetoxysilane had been developed for cold rolled steel. The pH value and conductivity were monitored to investigate solution stability. The effect of silane solution concentration and the content of ethanol in solvent on the anti-corrosion performance were also studied. The results indicate that the solution stability is good. When the concentration of silane solution is 2% and the content of ethanol in solvent is 20%, the silane film prepared shows good anti-corrosion performance, which meets the requirement of industrial application.

[**Key words**] bis(triethoxysilylpropyl) amine; vinyltriacetoxysilane; cold rolled steel; silane surface treatment; corrosion resistance

在汽车、机器制造及家用电器等行业中，普遍采用磷化技术对金属材料进行表面预处理，但其处理液中含有磷或重金属等有害物质，而且能耗较高。因此，具有无污染且能耗较低等优点的硅烷表面处理技术成为了研究的热点[1-3]。

目前，国内外学者已经对硅烷水解工艺进行了研究[4-11]。研究表明：硅烷在水解过程中产生的硅羟基会发生缩聚，从而导致溶液失稳。水解过程中采用水和醇的混合溶剂可显著提高水解液的稳定性，而且，采用混合溶剂获得的硅烷膜的粘接强度较高[12-14]。另一方面，采用混合硅烷体系也可以有效提高工作液的稳定性。这是由于混合硅烷体系中，不同种类硅烷之间的相互作用能有效抑制硅羟基之间的缩聚[15-16]。

双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺(KH-270)具有优异的防腐性能，乙烯基三乙酰氧基硅烷(VTAS)有着良好的粘接强度。因此，文中以KH-270和VTAS作为原料，研究混合硅烷体系中硅烷含量和水解溶剂中乙醇的含量对硅烷水解液稳定性和所制备硅烷膜耐腐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 混合硅烷水解

将两种硅烷偶联剂在烧杯中混合之后，静置。在三口烧瓶中加入去离子水和乙醇，置于恒温磁力搅拌器上搅拌，然后缓慢加入硅烷混合物水解，水解温度为25 ℃。利用电导率仪监测水解液的电导率，同时用精密酸度计检测溶液pH值的变化。

[收稿日期]2012-05-21；[修回日期]2012-06-21
[基金项目]教育部博士点新教师基金(20100191120046)
[作者简介]林震(1987—)，男，湖北人，硕士生，主攻冷轧钢表面硅烷化处理。
[通信作者]羡小超(1982—)，男，河北人，博士，讲师，主要研究方向为金属表面硅烷化处理。

1.2　冷轧钢表面硅烷化处理及耐腐蚀性测定

硅烷化处理的工艺流程为：普通低碳钢片砂纸打磨→碱洗脱脂→丙酮除油→硅烷溶液浸渍→高温烘干。低碳钢片的尺寸为 100 mm×48 mm×1 mm。碱洗脱脂采用 2%(质量分数)的氢氧化钠溶液。硅烷浸渍液为 KH-270 和 VTAS 的混合溶液，浸渍时间为 5 s。高温烘烤采用电热鼓风恒温干燥箱，处理温度为 120 ℃，处理时间为 1 h。

参照 QB/T 3824—1999，采用 3%(质量分数)的 $CuSO_4$ 溶液进行点蚀实验，测定耐腐蚀性。

2　结果与讨论

2.1　硅烷含量对硅烷水解液稳定性的影响

固定水解溶剂中乙醇含量为 10%，测定不同硅烷含量(全文乙醇和硅烷含量均以体积分数计)下水解液的 pH 值和电导率，示于图 1。从图 1 可知，在水解时间从 24 h 延长至 120 h 的过程中，硅烷含量不同的四种水解液的 pH 值和电导率均未发生明显变化，说明它们均具有较好的稳定性。

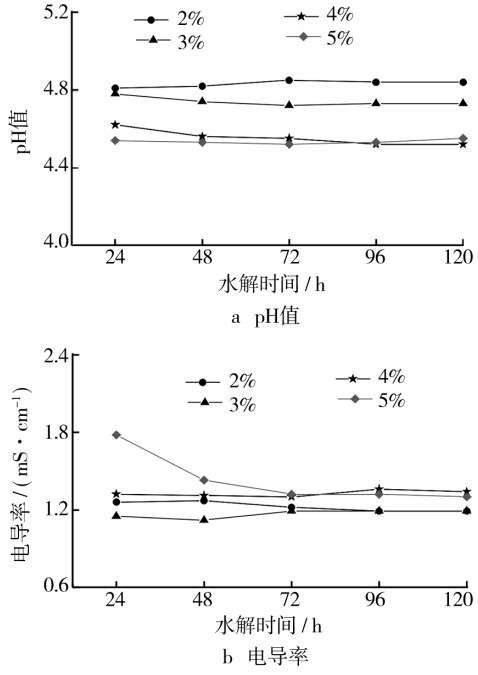


图 1　硅烷含量不同的四种硅烷水解液 pH 值和电导率测定结果

Fig. 1 The measured results of pH and conductivity of 4 kinds of silane solutions with different content of silane

从图 1a 可以看出，随着硅烷含量的增加，硅烷水解液的 pH 值呈降低趋势。这是由于硅烷在水解过程中会生成大量硅醇，使水解液显酸性，当硅烷含量增加时，形成的硅醇的量增加，因此溶液的酸性增强，pH 值降低。另一方面，硅醇的电导率比水和乙醇大，因此随着硅烷含量的增加，硅烷水解液的电导率呈现增加的趋势(见图 1b)，但是这种增加的趋势较小，说明硅烷的水解度比较小。

2.2　硅烷含量对硅烷膜耐腐蚀性能的影响

从图 2 可知，在水解时间相同的条件下，所制备硅烷膜的耐腐蚀时间随着硅烷含量的增加呈现降低的趋势。这是由于随着硅烷含量的增加，水解生成的硅醇的量也增加，硅醇之间的缩聚反应增强，使硅烷水解液中有效硅醇的含量降低，因此硅烷水解液的稳定性降低。此外，在保持硅烷含量不变的条件下，当水解时间从 72 h 增加至 120 h 时，硅烷膜的耐腐蚀时间均降低，这说明随着水解时间的延长，硅烷水解液的稳定性逐渐降低。由此可见，仅通过硅烷水解液的 pH 值和电导率来研究其稳定性是不够的，需进一步开发其它的表征手段。

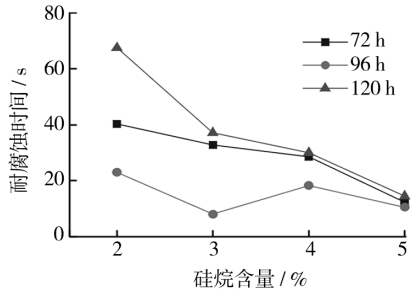


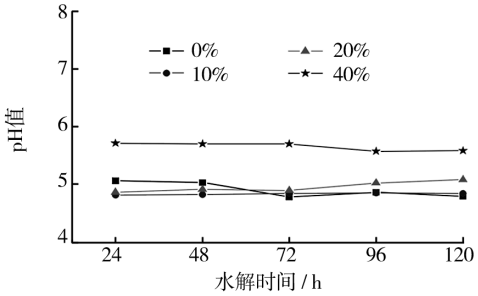
图 2　硅烷含量对硅烷膜耐蚀性的影响

Fig. 2 The effect of silane concentration on the anti-corrosion performance of silane film

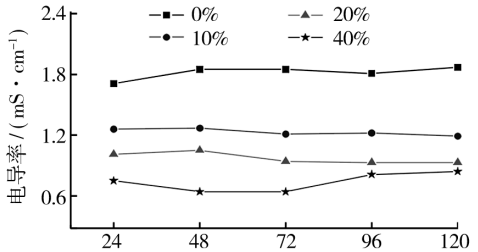
2.3　乙醇含量对硅烷水解液稳定性的影响

由 2.2 小节的实验结果可知，当混合硅烷含量为 2%时，硅烷膜具有最好的耐腐蚀性能。因此，在研究水解溶剂中乙醇含量的影响时，混合硅烷含量固定为 2%。改变水解溶剂中乙醇的含量，研究硅烷水解液的 pH 值和电导率随水解时间的变化趋势，结果示于图 3。从图 3a 和图 3b 可知，随着水解时间从 24 h 延长至 120 h，四种水解液的 pH 值和电导率均未发生明显变化，说明这四种混合硅烷的水解过程均在 24 h 内已经完成，而且四种硅烷水解液均具有较好的稳定性。

从图 3a 可以看出，当水解溶剂中乙醇含量分别为 0%，10%和 20%时，三种硅烷水解液的 pH 值相差不大，当乙醇含量增加到 40%时，硅烷水解液的 pH 值明显增大。这是由于 KH-270 在水解过程中会生成大量硅醇和乙醇分子，硅醇使水解液显酸性，而水解液中大量存在的乙醇会抑制 KH-270 的水解，从而使水解生成的硅醇减少，溶液的酸性降低，pH 值增加。硅烷水解液的电导率则随着水解溶剂中乙醇含量的增加而逐



a pH值



b 电导率

图 3 乙醇含量不同的四种硅烷水解液 pH 值和电导率测定结果

Fig. 3 The measured results of pH and conductivity of 4 kinds of silane solutions with different content of ethanol

渐减小，如图 3b 所示。这是由于在相同条件下，乙醇的电导率比水低，所以乙醇含量增大，水解液电导率下降。

2.4 乙醇含量对硅烷膜耐腐蚀性能的影响

由图 4 可知，当水解时间从 96 h 延长至 120 h 时，不同乙醇含量条件下所得硅烷膜的耐腐蚀时间均缩短，说明水解液的稳定性降低。当水解溶剂中乙醇含量为 20%时，所制备的两种硅烷膜均表现出较好的耐腐蚀性能，因此进一步研究了此条件下，水解时间对硅烷膜耐腐蚀时间的影响，如图 5 所示。从图 5 可以看出，随着水解时间的延长，硅烷膜的耐腐蚀时间也延长，说明乙醇的加入能够有效缓解硅烷的水解速率，降低硅醇的缩聚，增加水解液的稳定性。当水解时间达 120 h 时，硅烷膜的耐腐蚀时间达到 119 s，表现出良好的耐腐蚀性能。

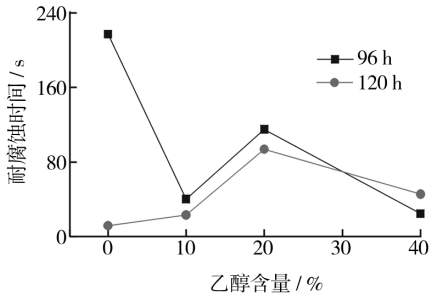


图 4 乙醇含量对硅烷膜耐蚀性的影响

Fig. 4 The effect of ethanol content on the anti-corrosion performance of silane film

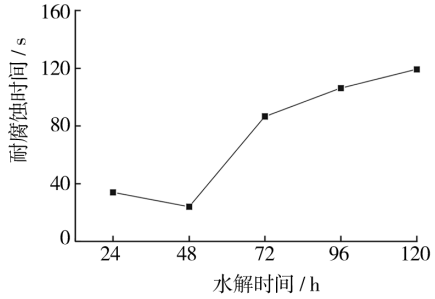


图 5 水解时间对硅烷膜耐蚀性的影响

Fig. 5 The effect of hydrolysis time on the anti-corrosion performance of silane film

3 结论

1）混合硅烷体系的水解液具有良好的稳定性，当水解溶剂采用水和乙醇的混合溶剂时，能够有效地增加硅烷水解液的稳定性以及所制备硅烷膜的耐腐蚀性能。

2）在水解温度为 25 ℃，成膜温度为 120 ℃，成膜时间为 1 h 的前提下，当混合硅烷含量为 2%、水解溶剂中乙醇含量为 20%时，所制备的硅烷膜具有最优的耐腐蚀性能，且满足工业要求。

3）在最优条件下制备的硅烷膜，其耐蚀性随着水解时间的延长呈现增加趋势。混合硅烷的水解过程有待进一步研究，而且，在研究过程中开发除电导率和 pH 值测试以外的更有效的研究方法是关键。

[参 考 文 献]

[1] ZHU D Q, OOIJ W J V. Corrosion Protection of Metals by Water-based Silane Mixtures of Bis-[trimethoxysilylpropyl] Amine and Vinyltriacetoxysilane[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 49(1): 42－53.

[2] GRAEVE I De, VEREECKEN J, FRANQUET A, et al. Silane Coating of Metal Substrates: Complementary Use of Electrochemical, Optical and Thermal Analysis for the Evaluation of Film Properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 59(3): 224－229.

[3] 曾恩，张三平，周学杰，等. 热镀锌板表面硅烷化处理耐腐蚀性能的研究[J]. 装备环境工程，2010，7(1)：22－25.

[4] PANTOJA M, DÍAZ-BENITO B, VELASCO F, et al. Analysis of Hydrolysis Process of g-methacryloxypropyltrimethoxysilane and Its Influence on the Formation of Silane Coatings on 6063 Aluminum Alloy[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(12): 6386－6390.

（下转第 55 页）

HRC 硬度降到了最低点。这种硬度分布情况与 TiC 颗粒的分布有关，从熔覆涂层表面到结合区底部，TiC 颗粒呈现逐渐减少的规律。

3　结论

1) 采用氩弧熔覆技术，在 Q235 钢表面原位合成了 TiC 增强 Fe 基复合材料涂层，涂层与基体呈冶金结合，无气孔、裂纹等缺陷。

2) 涂层中的 TiC 为颗粒状或块状，呈树枝状分布。原位反应析出的 TiC 颗粒随着 Ti 和 C 原子迅速扩散形成树枝状排列，部分区域形成 Fe_2Ti 和马氏体组织，对涂层起到强化作用。

3) 熔覆涂层硬度最高为 57.9HRC，比基体提高了 2 倍。表面硬度最高，内部硬度随着距表面距离的增加而减小。

[参 考 文 献]

[1] 宋思利，王新洪，邹增大，等. 氩弧原位合成 TiC 颗粒增强 Fe 基复合层[J]. 焊接学报，2006，27(2)：39－42.

[2] 高华，吴玉萍，陶翀，等. 等离子熔覆 Fe 基复合涂层的组织与性能[J]. 金属热处理，2008，33(8)：41－43.

[3] XU X Y，LIU W J，ZHONG M L，et al. Direct Laser Fabricated in situ TiC Particulate Reinforced Ni30Al20Fe Intermetallic Matrix Composite[J]. Journal of Materials Science，2004，39(13)：4289－4293.

[4] WANG Xin-hong，SONG Si-li，ZOU Zeng-da，et al. Development of New Type of Wear and Crack Resistant Hardfacing Electrode [J]. Transactions of Nonferrous Metals of China，2004，4(4)：660－664.

[5] 常婕，王峰. Q235 钢等离子弧熔覆铁基合金涂层的组织分析[J]. 热加工工艺，2008，37(23)：103－108.

[6] 刘喜明，连建设，赵宇. 氩弧熔覆层的强化和耐磨性[J]. 机械工程材料，2000，24(3)：14－17.

[7] 李胜，曾晓雁，胡乾午. 高硬度激光熔覆专用 Fe 基合金强韧化机理[J]. 焊接学报，2008，29(7)：101－104.

[8] 曹茂盛. 纳米复合镶层的研究进展[J]. 唐山师范学院学报，2004，26(2)：6－9.

[9] 陈颢，李惠琪. 等离子束表面冶金原位颗粒增强铁基涂层的研究[J]. 材料热处理学报，2006，27(2)：114－117.

[10] 王志新，杨卫铁，方伟，等. Q235 钢等离子熔覆 Fe 基合金＋TiC 复合涂层组织和性能的研究[J]. 热加工工艺，2010，39(2)：50－51.

[11] 董刚，严彪，李翔，等. TiC 增强铁基熔覆层制备方法的研究进展[J]. 表面技术，2009，38(1)：69－72.

[12] 汪选国. 氩弧表面熔敷耐磨覆层工艺研究[J]. 船海工程，2006(4)：95－97.

[13] 王振廷，孟君晟. 氩弧熔敷原位自生 TiC_p/Ni60A 金属基复合材料涂层的组织与性能[J]. 金属热处理，2009，34(2)：21－24.

[14] 赵霞，徐家文，孙永鑫. 氩弧重熔对 Q235 钢热浸镀铝层组织和性能的影响[J]. 焊接学报，2009，30(9)：93－96.

[15] 王永东，刘兴，孟君晟，等. 氩弧原位自生 TiC 复合涂层组织与抗磨性能研究[J]. 兵器材料科学与工程，2008，31(6)：83－85.

(上接第 52 页)

[5] HARUN M K，LYON S B，MARSH J. A Surface Analytical Study of Functionalized Mild Steel for Adhesion Promotion of Organic Coatings[J]. Progress in Organic Coatings，2003，46(11)：21－27.

[6] MANSFELD F，HAN L T，LEE C C. Analysis of Electrochemical Impedance and Noise Data for Polymer Coated Metals[J]. Corrosion Science，1997，39(2)：255－279.

[7] DEFLORIAN F，ROSS S，FEDRIZZI L. Silane Pretreatments on Copper and Aluminium[J]. Electrochimica Acta，2006，51(27)：6097－6103.

[8] TRABELSI W，TRIKI E，DHOUIBI L，et al. The Use of Pre-treatments Based on Doped Silane Solutions for Improved Corrosion Resistance of Galvanised Steel Substrates[J]. Surface and Coating Technology，2006，200(14/15)：4242－4250.

[9] 王雪明. 硅烷偶联剂在金属预处理及有机涂层中的运用研究[D]. 济南：山东大学，2005.

[10] 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.

[11] 王雪明，李爱菊，李国丽，等. 金属表面制备 KH-560 硅烷膜涂层的工艺研究[J]. 中国表面工程，2004(6)：63－64.

[12] 王名浩. 水基硅烷化处理剂的制备及应用研究[D]. 长沙：湖南大学，2010.

[13] SUEGAMA P H，MELO H G de. Corrosion Behavior of Carbon Steel Protected with Single and Bi-layer of Silane Films Filled with Silica Nanoparticles[J]. Surface and Coatings Technology，2008，202(13)：2850－2858.

[14] 谢国先，邱大健，李朝阳，等. 氨基硅烷偶联剂对环氧涂层附着力的影响[J]. 材料保护，2008，41(3)：22－24.

[15] 徐益，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.

[16] METROKE T，WANG Y，OOIJ W J V，et al. Chemistry of Mixtures of Bis-[trimethoxysilylpropyl] amine and Vinyltriacetoxysilane：an NMR Analysis[J]. Journal of Sol-gel Science and Technology，2009，51(1)：23－31.