

一种用于工序间防锈的含有稀土成分的硅烷水溶液

郭侃, 刘慧丛, 王培鹏, 李卫平

(北京航空航天大学 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

[摘 要] 研究了一种基于硅烷的工序间防锈溶液, 分别考察了硅烷水解时间、溶质浓度、浸涂时间以及干燥工艺对 Q235 钢试样的工序间防锈性能影响。并通过在硅烷溶液中添加稀土金属盐, 提高了常温干燥试样的防锈性能。最后对稀土金属盐能够提高试样防锈性能的原因进行了讨论。

[关键词] 防锈; 工序间; 硅烷; 稀土

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)06-0101-03

A Silane Solution with Rare Earth Composition for Interprocess Rust-proof of the Steel Parts

GUO Kan, LIU Hui-cong, WANG Pei-peng, LI Wei-ping

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education,
School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

[Abstract] A silane solution for interprocess rust-proof of the steel parts was investigated. The influence of hydrolyzing, concentration and steep time on the corrosion resistance of Q235 steel specimen was studied respectively. Moreover, the rust-proof ability without heating up by adding the rare earth salts to the solution was also improved. Finally, the rust-proof mechanism of the rare earth salts addition was discussed.

[Key words] rust-proof; interprocess; silane; rare earth

钢铁零件的锈蚀是工业生产中经常遇到的问题, 因此钢铁零件在机械加工生产过程中需要施加一定的工序间防锈措施, 来阻止零件的锈蚀^[1]。目前, 钢铁零件的工序间防锈通常使用 F-35 等防锈油脂和含铬含亚硝酸盐的水基防锈剂。但是使用防锈油脂进行工序间防锈的零件, 在遇到需要后续加工(如电镀、喷漆等)时, 必须使用汽油等易燃的有机溶剂来去除零件表面的油脂, 既不安全也不符合当前节能减排的发展趋势。

在工序间防锈的水基防锈剂方面相关学者和生产厂家进行了一些研究, 其中含亚硝酸盐及铬酸盐的水基防锈剂已经进行了大量应用, 但是这类水基防锈剂产生大量的有害废水, 不利于环境保护和清洁生产。因此, 环保型水基防锈剂的研究引起了国内外学者和机械加工生产企业的广泛关注, 很多科技人员对此进行了研究并取得了一些成果。一些新型的如含钼酸盐、钨酸盐、醇胺盐、硅烷等成分的水基防锈溶液也先后出现^[2], 其中基于硅烷的水基防锈溶液研究成为人们关注的一个方向。

硅烷最早是一种用来提高复合材料与涂层结合力

的表面改性试剂, 近来被用于铝合金、镀锌钢板等材料的表面防护, 并收到了一定的效果^[3-5]。由于水溶性的硅烷在水解后可以在钢铁零件表面形成吸附型膜层从而隔绝环境中的水分子和氧分子起到防护作用, 并且该膜层在后续加工中容易褪除。因此硅烷可以作为水基防锈溶液的组分^[6]。而最近的研究发现, 在硅烷水溶液中加入稀土金属盐, 可以提高其对材料的防护效果^[7]。

笔者研究了硅烷的水解时间、溶质浓度、浸涂时间及干燥工艺对 Q235 钢工序间防锈的影响, 并通过添加稀土金属盐提高了常温干燥试样的防锈性能, 并对稀土金属盐能够提高试样防锈性能的原因进行了探讨。

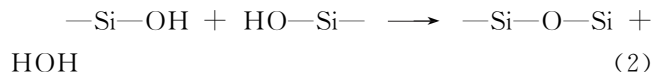
1 实验

实验材料采用 Q235 钢, 试样尺寸为 20 mm×80 mm×1 mm, 经除油、砂纸打磨、水洗、吹干后, 干燥备用。

实验中采用的硅烷为 KH560(γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷)。将 KH560 和去离子水按质量比 1:9 溶解,经过搅拌水解后浸涂在试样表面,在 100 ℃ 的环境中干燥 1 h 后进行防锈性能测试。在 KH560 的水解溶液中分别加入硝酸钪 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,将溶液浸涂在试样表面后自然干燥 24 h 进行防锈性能测试。防锈性能测试采用黑色金属化学保护层防锈性能测试中常用的点滴试验,点滴溶液的配方为: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 41 g/L, NaCl 35 g/L, HCl 0.1 mol/L。

2 结果与讨论

KH560 水解时间对试样防锈性能的影响,见图 1。经过分别水解了 6 h, 24 h, 36 h, 48 h 的 10% (质量分数,后同)KH560 溶液浸涂 30 s 后的试样,耐点滴液侵蚀的时间由 50 s 左右下降到了约 25 s。产生这样的结果主要是因为,在硅烷溶液水解的过程中有两个反应同时进行:硅醇(硅烷水解产物)的生成以及硅醇的二聚^[8]。



在水解反应的初期,因为溶液中硅烷浓度较高,硅醇浓度较低,硅醇的生成速率大于其二聚速率,溶液中硅醇浓度不断升高。随着反应的继续,硅醇的二聚反应的速率开始提高,而硅烷在钢铁零件表面形成保护层的过程就是硅醇上的羟基与钢铁表面产生化学吸附的过程。因此,随着水解时间的延长,硅醇不断二聚,溶液中有效羟基的浓度不断减少,试样表面吸附的硅烷数也相应减少,试样防锈性能随之下降。

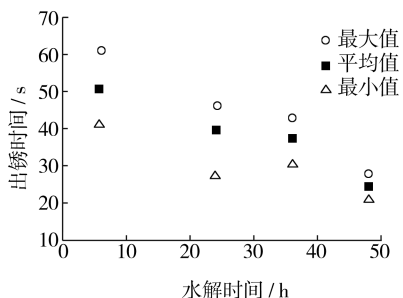


图 1 水解时间对膜层防锈性能的影响

Fig. 1 Effect of hydrolyzing time on rust-proof ability of film

图 2 给出了 KH560 浓度对试样防锈性能的影响。试样经水解 6 h 的不同浓度 KH560 水溶液处理后,耐点滴液侵蚀的时间也随着 KH560 浓度的提高由 10 s 左右提高至 50 s 左右。这是因为高浓度的 KH560 溶

液在相同的时间内会有更多的硅醇分子吸附到试样表面,从而形成更致密的防护层,提高了试样的防锈性能。

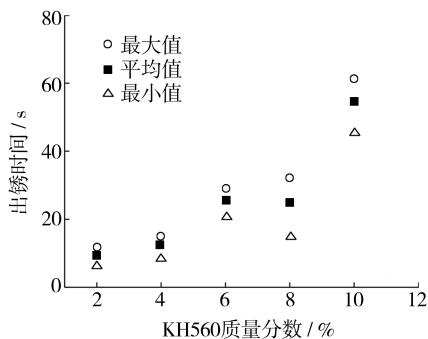


图 2 KH560 浓度对膜层防锈性能的影响

Fig. 2 Effect of concentration of KH560 on rust-proof ability of film

浸涂时间对试样防锈性能的影响如图 3 所示。试样的防锈性能随着浸涂时间的延长,呈现先升高后降低的趋势,其中浸涂 30 s 时的防锈性能最佳,可以耐点滴侵蚀 70 s 左右。在试样浸涂的过程中,试样表面的硅烷吸附量随时间的延长而增加,并逐渐达到饱和,防锈性能也同时提高。同时,浸泡在水溶液中的试样表面会逐渐发生局部腐蚀,从而降低了自身的防锈性能,所以试样的防锈性能随浸涂时间的延长先增高后降低。

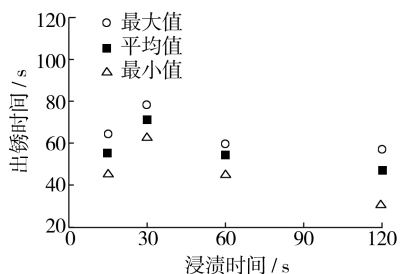


图 3 浸涂时间对膜层防锈性能的影响

Fig. 3 Effect of steep time on rust-proof ability of film

由于实际工序间防锈的工况不可能为钢铁零件提供温度为 100 ℃ 的干燥环境,因此考察了试样在常温下干燥的防锈性能。将试样在水解了 6 h 的 10% KH560 溶液中浸涂 30 s 在自然环境下干燥 24 h 后,发现试样的耐点滴液侵蚀时间下降到了 7 s。因此,为了提高膜层在常温下的干燥性能以及缓蚀性能,在 KH560 溶液中分别加入了具有催干和缓蚀效果的稀土金属盐:硝酸钪和硝酸铈。

稀土金属离子具有 f 轨道的电子,从而能够杂化产生 fdsp 杂化轨道,使有机分子活化从而起到催干的作用^[9]。同时当钢铁基材表面发生吸氧腐蚀的过程中产生 OH^- , OH^- 会与稀土金属离子络合产生不溶性的络合物,并且络合物会进一步脱水生成氧化物沉淀,

惰性的氧化物沉淀到基材表面,减缓了腐蚀的电极反应进行,从而起到了缓蚀效果^[10]。

图 4、图 5 显示随着 KH560 溶液中稀土金属盐浓度不断提高,膜层耐侵蚀时间由 7 s 左右分别延长到约 20 s,15 s,与经过低浓度 KH560 处理后加热干燥的试样性能相当。

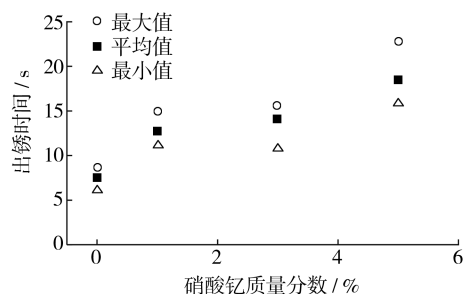


图 4 硝酸钇浓度对膜层防锈性能的影响

Fig. 4 Effect of concentration of yttrium nitrate on rust-proof ability of film

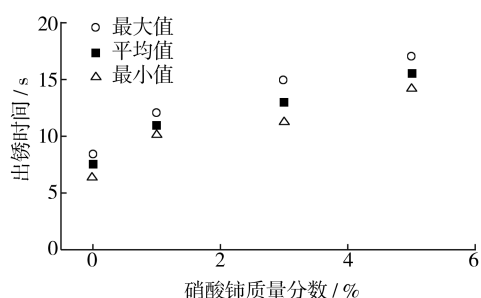


图 5 硝酸铈浓度对膜层防锈性能的影响

Fig. 5 Effect of concentration of cerous nitrate on rust-proof ability of film

3 结论

Q235 钢试样在水解 6 h 的 10% KH560 溶液中浸涂 30 s,在 100 °C 环境中干燥 1 h 可以获得最佳的

防锈性能,耐点滴液侵蚀时间约为 70 s;常温干燥试样的防锈性能不如经过加热干燥的试样。

在 10% KH560 的溶液中加入硝酸铈和硝酸钇后,试样的防锈性能有明显的提高,与经过低浓度 KH560 溶液处理后加热干燥的试样相当。

[参 考 文 献]

- [1] 康娟. 身边的化学[M]. 北京:中国林业出版社, 1997.
- [2] 李志林,韩立兴,陈泽民. 水基防锈剂的研究进展[J]. 表面技术,2006,35(5):51—53.
- [3] Van Ooij W J, Subramanian Vijay. Method of Preventing Corrosion of Metals Using silanes: US, 6261638 [P]. 2001.
- [4] Zhu D, Van Ooij W J. Enhanced Corrosion Resistance of AA 2024-T3 and Hot-dip Galvanized Steel[J]. Electrochim Acta,2004,49:1113—1125.
- [5] Danqing Zhu, Wim 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(1):42—53.
- [6] Ooij van W J, Zhu D, Stacy M, et al. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes[J]. Tsinghua Science and Technology,2005,10:639—664.
- [7] Ferreira M G S, Duarte R G, Montemor M F, et al. Silanes and Rare Earth Salts as Chromate Replacers For pre-treatments on Galvanised Steel [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49:2927—2935.
- [8] Van Ooij W J, Child T. Protecting Metals with Silane Coupling Agents[J]. Chemtech,1998,28(2):26—35.
- [9] 孙曰圣,贺晓慧,吴琴芬,等. 稀土元素对涂料催干性能的影响及其机理[J]. 稀土,2000,21(5):27—30.
- [10] Vignesh Palanivel, Huangb Y, Ooij Wim J van. Effects of Addition of Corrosion Inhibitors to Silane Films on the Performance of AA2024—T3 in a 0. 5M NaCl solution [J]. Progress in Organic Coatings,2005,53:153—168.

(上接第 89 页)

- [9] Zhou W Q, Shan D, Han E H, et al. Structure and Formation Mechanism of Phosphate Conversion Coating on Die-Cast AZ91D Magnesium Alloy [J]. Corrosion Science,2008,50(2):292—337.
- [10] 吴敏,孙勇. 铝及其合金表面处理的研究现状[J]. 表面技术,2003,32(3):13—15.
- [11] Takenaka T, Habazaki H, Konno H. Formation of Black Anodic Films on Aluminum in Acid Electrolytes Containing Titanium Complex Anion[J]. Surf Coat Technol, 2003,170:155—159.

- [12] Zhang Jin-sheng, Zhao Xu-hui, Zuo Yu, et al. The Bonding Strength and Corrosion Resistance of Aluminium Alloy by Anodizing Treatment in a Phosphoric Acid Modified Boric Acid/Sulfuric Acid Bath[J]. Surface and Coatings Technology,2008,202:3149—3151.
- [13] Dom Ingues L, Fernandes J C S, Cunha Belom Da, et al. Anodizing of Al 2024T3 in a Modified Sulphuric Acid / Boric Acid Bath for Aeronautical Applications[J]. Corrosion Science,2003,45:1149—1151.