

Si-69 应用于 2024 铝合金表面硅烷化防腐蚀处理的工艺研究

陈雷, 陈国辉, 江文辉, 林贤清
(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

[摘 要] 采用正交试验探索硅烷偶联剂 Si-69 的水解工艺条件, 研究了 Si-69 用量、水解 pH 值、水解时间等水解因素和老化成膜条件(温度、时间)对硅烷成膜试样耐蚀性的影响, 确定了最佳水解工艺和老化成膜工艺。经电化学测试表明, 硅烷膜的生成使 2024 铝合金基体表面的多孔性降低, 有效阻止了腐蚀介质所参与的阴极活性点还原反应, 极大地提高了基体的耐蚀性。

[关键词] 2024 铝合金; Si-69; 硅烷膜; 耐蚀性

[中图分类号] TG174.46

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)01-0079-04

Studies on Silane-based Anti-corrosion Surface Treatment of Aluminum Alloy 2024

CHEN Lei, CHEN Guo-hui, JIANG Wen-hui, LIN Xian-qing

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] The hydrolysis conditions of 3,3'-bis[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide (Si-69) were probed by the orthogonal design. The influence of film-forming factors such as the dosage of Si-69, the PH value of hydrolization, the time of hydrolization, the aging time and the aging temperature on the corrosion resistance of silane films was also studied. The best anti-corrosion technology was systematically identified. The electrochemical tests showed that the silane films effectively reduced the surface porosity of aluminum 2024 and prevented the cathode active sites reduction reaction which the corrosion particles participated in.

[Key words] aluminum alloy 2024; Si-69; silane films; corrosion resistance

铝合金是工业中应用最广泛的一类有色金属结构材料, 其中牌号为 2024 的铝合金具有很高的强度和良好的切削加工性能, 被广泛应用于飞机结构、铆钉、导弹构件、卡车轮毂、螺旋桨元件及其它各种结构件。但由于 Cu 含量相对较多, 此类铝合金的耐蚀性较差, 给相应产品的维护带来了一定困扰。为解决该铝合金的腐蚀问题, 人们开发出了许多防腐处理工艺, 如钼酸盐、磷酸盐、铬酸盐等钝化处理技术, 以及稀土转化膜技术等^[1-4], 但这几种工艺均存在较严重的环境污染问题, 且处理工艺复杂, 耗费较大。

随着环保要求的逐步提高和人们环境意识的增强, 尤其是各国对铬、磷允许排放量的大大降低, 研究开发既能有效提高涂层与金属基体的结合力, 又环保的表面处理新工艺已成为目前的新兴课题。有机硅烷化处理技术应运而生, 由于其环保无污染、工艺简单、成本低以及处理产品的耐蚀性良好, 越来越受到人们的青睐^[5-7]。围绕这一课题所展开的研究包括: 硅烷

试剂的用量、硅烷试剂水解的溶剂配比、硅烷试剂的水解 pH 值、水解时间以及金属表面硅烷膜成膜的温度与时间等。这些研究大部分只考虑一种或少数几种因素对金属硅烷化处理的影响, 系统地研究多种因素影响的文献还较少见。文中采用常见硅烷偶联剂 Si-69, 对其应用于易腐蚀铝合金 2024 的表面处理工艺进行了详细研究, 并讨论了各因素对试样腐蚀性能的影响, 拟提出最佳处理工艺。

1 试验

1.1 铝合金试样的预处理

所用 2024 铝合金试样的规格为 10 mm×10 mm×3 mm, 为获得洁净、不受其它因素影响的光滑表面, 对 2024 铝合金试样进行如下处理: 三级金相砂纸(600#, 800#, 1 200#)打磨至镜面→70 °C 丙酮脱脂清洗 5 min 除油→35 °C 超声水洗 10 min→65 °C 自制碱

[收稿日期] 2011-10-14; **[修回日期]** 2011-11-01

[作者简介] 陈雷(1984—), 男, 山东济宁人, 硕士生, 主攻有机硅合成及应用、有机电合成等。

[通讯作者] 陈国辉(1969—), 男, 湖南耒阳人, 教授, 主要研究方向为药物合成、有机硅合成及应用、有机电合成等。

洗液脱脂 5 min→35 ℃ 超声水洗 10 min→取出后用 N₂ 吹干,干燥待用。

1.2 硅烷偶联剂 Si-69 的水解

配制乙醇和去离子水的混合溶液 100 mL,用 40%(体积分数)的冰醋酸调整溶液 pH 值,再把一定体积的硅烷偶联剂 Si-69(南京曙光硅烷化工有限公司)溶于调好 pH 值的混合溶液中,于室温下磁力搅拌 1 h,静置水解一定时间(*t*₁)后,待用。

由于电导率测试法不会对体系带来影响和破坏,故采用数字电导率仪(DDS-12A 型)监测不同时段溶液的电导率变化值,以判断 Si-69 的水解程度。Si-69 的水解工艺参数对表面处理后的防腐效果有很大影响,因此设计如表 1 所示的 4 因素 4 水平正交试验,以获得最佳水解条件。

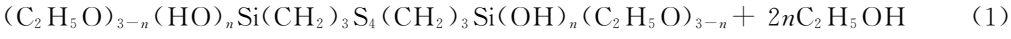
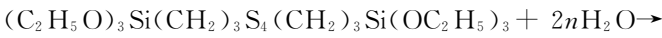
1.3 2024 铝合金表面硅烷化成膜

室温下将预处理好的 2024 铝合金浸泡在水解完全的 Si-69 溶液中 1 min 左右,取出后用干燥 N₂ 吹干,再放入电热恒温鼓风干燥箱中,设定老化成膜温度(*θ*)和成膜时间(*t*₂),干燥完毕后取出冷却至室温,即成样。

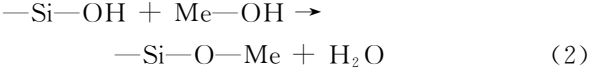
1.4 成膜铝合金的耐蚀性检测

参照 GB 680—86,用 3%(质量分数)的 CuSO₄ 溶液对试样进行点蚀试验,观察试样表面,记录出现红班的点蚀时间,以此作为参照确定最佳处理工艺条件。

通过电化学工作站(CHI660D 型,上海辰华)测定试样的极化曲线和交流阻抗谱图,定量、定性地分析试样表面硅烷膜的防腐蚀性能。所用测试溶液为 3.5%(质量分数)的 NaCl 溶液,测试温度为 25 ℃,采用三



2) 水解得到的硅醇与铝合金表面氧化层(用 Me—OH 表示)结合,形成金属-硅氧烷共价键,如式(2)。



3) 与铝合金结合的硅醇剩余羟基进行自身交联,形成具有空间网状结构的致密疏水防腐膜,如式(3)。

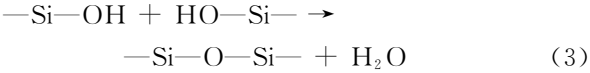


表 1 Si-69 的水解工艺正交试验设计

Tab.1 The hydrolysis technology orthogonal design of Si-69

试验号	V _{Si-69} /mL	(V _{乙醇} +V _水)/mL	pH	t ₁ /h
1	1	65+35	4	24
2	1	75+25	5	48
3	1	85+15	6	72
4	1	95+5	7	96
5	3	65+35	5	72
6	3	75+25	4	96
7	3	85+15	7	24
8	3	95+5	6	48
9	5	65+35	6	96
10	5	75+25	7	72
11	5	85+15	4	48
12	5	95+5	5	24
13	7	65+35	7	48
14	7	75+25	6	24
15	7	85+15	5	96
16	7	95+5	4	72

电极体系,以饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极,试样为工作电极。极化曲线的扫描电位范围为-800~-400 mV,扫描速度为 10 mV/s。电化学阻抗测试的交流幅值为 5 mV,扫描频率范围为 10 mHz~1 MHz。

2 结果及讨论

Si-69 对铝合金的防腐蚀处理过程主要经过以下几个反应:

1) Si-69 水解形成硅醇,如式(1)。

由以上反应原理可知,防腐效果的好坏主要决定于 Si-69 的水解程度、硅醇与铝合金表面羟基的结合程度以及剩余硅醇羟基的交联程度,故从影响这几个方面的因素讨论工艺条件。

2.1 Si-69 水解的影响因素

表 2 为表 1 正交试验各因素各水平所对应的平均点蚀时间。

由表 2 通过计算极差可知,对 Si-69 水解效果影响最大的是水解时间,其次是水解 pH 值和 Si-69 的用量。

表 2 Si-69 水解正交试验点蚀结果

Tab.2 The pitting test result of the hydrolysis technology orthogonal design of Si-69

V _{Si-69}	V _{乙醇} +V _水	pH	t ₁
1 mL→28.7 min	65 mL+35 mL→66.5 min	4→27.6 min	24 h→16.7 min
3 mL→93.4 min	75 mL+25 mL→83.5 min	5→78.1 min	48 h→63.8 min
5 mL→121.8 min	85 mL+15 mL→129.7 min	6→126.4 min	72 h→106.9 min
7 mL→65.6 min	95 mL+5 mL→108.1 min	7→119.7 min	96 h→127.3 min

这恰好说明,溶液中水解所得硅醇的多少是决定防腐蚀效果的重要原因。得出 Si-69 的最佳水解条件为:每 100 mL 乙醇和去离子水的混合溶液中加入 5 mL Si-69,乙醇用量为 85~95 mL,去离子水用量为 5~15 mL,pH 值 6~7,水解时间为 96 h。

传统观点认为^[8-9],硅烷膜的厚度决定耐蚀性,随硅烷试剂用量的增加,硅烷膜会变厚。然而本试验的结果表明:试样的耐蚀性先随 Si-69 用量的增多而提升,当用量增加到一定值后,继续增加用量,耐蚀性反而下降。分析认为,这主要是因为真正起到防腐蚀效果的硅烷膜为单分子膜,过多的硅烷在基体表面会形成疏松的物理吸附层,从而减弱硅醇与金属氧化层的键合作用;此外, Si-69 浓度过高还会造成自身聚合,导致溶液凝絮失效。

Si-69 在发生(1)式所示水解的同时,也在进行硅醇之间的缩合反应。为了保证溶液中硅醇的含量,必须控制缩合反应的发生。乙醇的加入不仅可以促进 Si-69 的溶解,还能在一定程度上抑制缩合反应的发生^[1,6,10]。分析本试验的结果可知,当 $V_{\text{乙醇}} + V_{\text{水}} = 100$ mL,且 $V_{\text{乙醇}}$ 为 85~95 mL, $V_{\text{水}}$ 为 5~15 mL 时,能够很好地控制这两个竞争反应的进行。

影响硅烷溶液的水解与缩合反应速率的另一个重要因素是溶液的 pH 值。有研究表明^[1,11],酸性和碱性条件均可促进硅烷溶液的水解,但碱性条件也能促进缩合反应的进行,故选用酸性环境,但过低的 pH 值又会使铝合金与氢离子反应,这与本试验所得到的结果是一致的。

Si-69 水解较缓慢,图 1 为上述最佳条件下 Si-69 水解过程的电导率变化。从图 1 可见,水解初期,电导率下降,这是由乙醇的溶剂作用引起的。随着水解时间的延长,溶液中硅醇的含量不断增加;同时由于缩合反应的存在,当反应达到平衡时,硅醇的含量达到最大值,表现为电导率出现极值。最终当缩合反应占据优势时,溶液中硅醇的含量降低,电导率下降。这与 Riegel

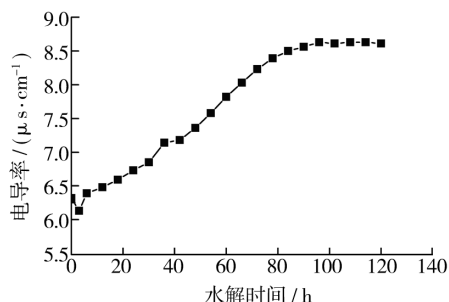


图 1 Si-69 的电导率与水解时间的关系
Fig. 1 The relationship between conductivity and hydrolysis time of Si-69

等人^[12-13]的研究相吻合。

2.2 老化成膜条件对铝合金耐蚀性的影响

铝合金硅烷化处理的另一个重要环节是老化成膜,反应原理如式(2)和(3)所示,相关工艺参数包括老化温度和老化时间。

有研究表明^[14],未经老化加热的硅烷膜,其耐蚀性与空白试样几乎没有区别。从图 2 可知,温度太低或太高均对成膜不利,成膜温度在 100~200 °C 之间时,耐蚀时间较长,最佳成膜温度约为 200 °C。温度太低,得到的硅烷膜结构疏松且含水较多;温度太高,则可能使 Si—C 断裂,生成 Si, Si 又会导致 Si—O—Si 键的裂解,使膜层变脆开裂。

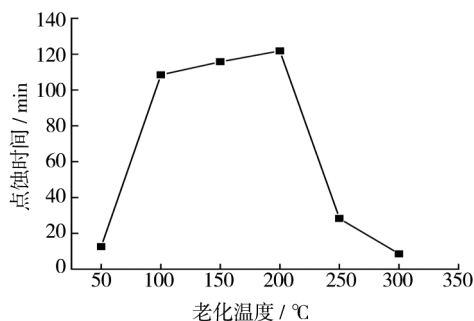


图 2 老化温度对耐蚀性能的影响
Fig. 2 The effect of aging temperature on corrosion time

Franquet 等人^[14-15]指出,随着老化时间的延长,硅烷膜的厚度会先减小再趋于不变,对应了真正起作用的只是单分子层,其余的硅烷只是沉积层的观点。本试验所做的研究(如图 3 所示)也印证了以上观点,硅烷膜的耐蚀性随老化时间的增长而增加,在 90 min 后趋于稳定。

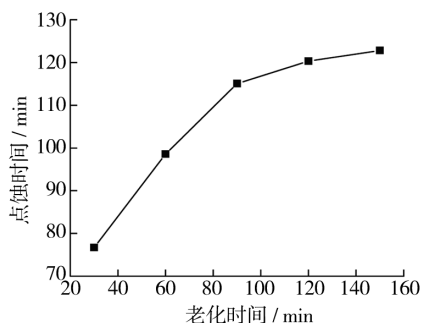


图 3 老化时间对耐蚀性能的影响
Fig. 3 The effect of aging time on corrosion time

2.3 铝合金表面硅烷膜的电化学分析

交流阻抗的测试结果见图 4。从图 4 可见,在最佳条件下用 Si-69 处理的 2024 铝合金,阻抗值远远超过未经处理的空白试样,说明该硅烷膜能有效阻止腐蚀介质(如 Cl^- , O_2 , H_2O 等)向膜层的渗入,大大降低了铝合金的腐蚀速率。试验中还发现,空白试样经硅

烷化处理后,高频感抗会消失,分析认为是由于硅烷处理后基体表面形成了致密膜层,致使表面的多孔性降低。Van Ooij 等人^[1,16-18]同样发现铝合金经硅烷化处理后高频容抗半径会发生下降,并提出典型的阻抗谱模型,说明硅烷化处理使铝合金表面的氧化膜发生溶解,而并非简单的吸附过程,证实了存在硅醇与金属氧化层的键合。

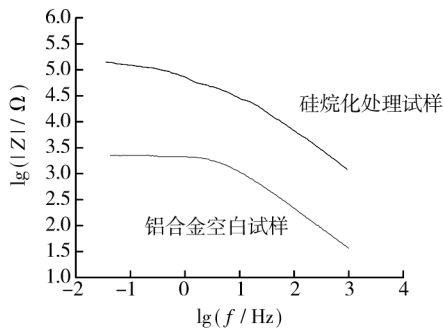


图 4 交流阻抗模值图
Fig. 4 EIS modulus diagram

图 5 为空白试样与铝合金硅烷化处理试样的极化曲线对比图,可见后者的腐蚀电位比前者正移了很多,且极化电流明显低于前者,这是由于硅烷膜的生成有效地阻止了阴极活性点所参与的还原反应。

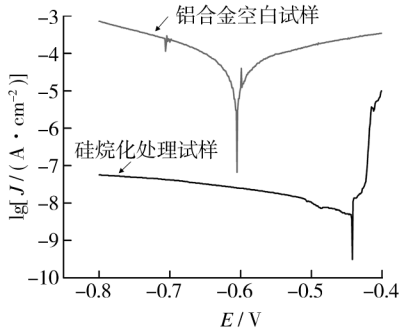


图 5 动电位极化曲线图
Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves

为定量分析试样的耐蚀性能,对图 5 进行了数据拟合,见表 3。从表 3 可知,硅烷化处理试样的极化电流要比空白试样低接近 3 个数量级,这充分证明 Si-69 能有效提高 2024 铝合金的防腐蚀性能。

表 3 动电位极化曲线拟合数据

Tab.3 The fitting data of potentiodynamic polarization curves

试样	腐蚀电位/V	极化电流密度/($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
硅烷化处理试样	-0.442	1.32×10^{-10}
空白试样	-0.605	9.12×10^{-8}

3 结论

1) 水解时间是影响 Si-69 水解效果的最主要因

素,其次是水解 pH 值和 Si-69 的用量。Si-69 的最佳水解工艺是:每 100 mL 乙醇和去离子水的混合溶液中加入 5 mL Si-69,乙醇用量为 85~95 mL,去离子水用量为 5~15 mL,pH 值 6~7,水解时间为 96 h。

2) 最佳老化成膜工艺为:老化温度 200 ℃左右,老化时间 ≥ 90 min。

3) 分析电化学测试结果认为,形成的致密硅烷膜使得 2024 铝合金基体表面的多孔性降低,有效地阻止了腐蚀介质参与阴极活性点的还原反应,因此基体的耐蚀性得到了极大提高。

[参 考 文 献]

[1] SETH A,VAN OOIJ W J,PUOMI P,et al. Novel, One-step, Chromate-free Coatings Containing Anticorrosion Pigments for Metals—An Overview and Mechanistic Study[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58(2/3): 136—145.

[2] PROSEK T, THIERRY D. A Model for the Release of Chromate from Organic Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 49(3): 209—217.

[3] FEDRIZZI L, DEFLORIAN F, ROSSI S, et al. Study of the Corrosion Behavior of Phosphatized and Painted Industrial Water Heaters [J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 42(1/2): 65—74.

[4] YU X W, CAO C N, YAO Z M, et al. Corrosion Behavior of Rare Earth Metal(REM) Conversion Coatings on Aluminum Alloy LY12[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 284(1/2): 56—63.

[5] VAN OOIJ W J, ZHU D Q, PALANIVEL V, et al. Overview: the Potential of Silanes for Chromate Replacement in Metal Finishing Industries[J]. Silicon Chemistry, 2006, 3(1/2): 11—30.

[6] CAO Z, CAO X Q, SUN L X, et al. Silane Treatment Technology on Aluminum Surface[J]. Advanced Materials Research, 2011, 239/240/241/242: 2687—2693.

[7] ZUCCHI F, GRASSI V, FRIGNANI A, et al. Inhibition of Copper Corrosion by Silane Coatings[J]. Corrosion Science, 2004, 46(11): 2853—2865.

[8] SUBRAMANIAN V, VAN OOIJ W J. Silane Based Metal Pretreatments as Alternatives to Chromating: Shortlisted [J]. Surface Engineering, 1999, 15(2): 168—172.

[9] FRANQUET A, TERRY H, VEREECKEN J, et al. Composition and Thickness of Non-functional Organosilane Films Coated on Aluminium Studied by Means of In-fra-red Spectroscopic Ellipsometry[J]. Thin Solid Films, 2003, 441(1/2): 76—84.

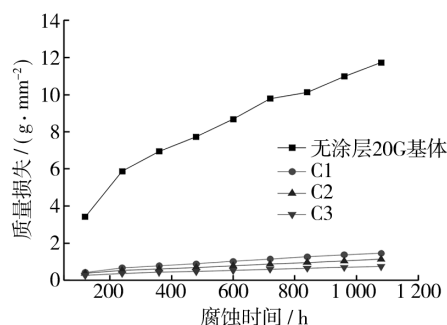


图 5 试样腐蚀质量损失曲线

Fig. 5 The curve of mass change of specimens

3 结论

1) C1, C2 和 C3 涂层具有良好的附着力, 其中 C1 和 C3 涂层附着力级别为 1 级, C2 涂层为 0 级。

2) 经过 40 次热震试验发现, C1, C2 和 C3 涂层表面无裂纹或剥落现象, 具有良好的抗热震性能。

3) 经过 1 080 h 熔融铝硅腐蚀试验发现, 涂覆 C1, C2 和 C3 涂料的试样腐蚀层厚度明显减小, 其中以 C3 涂层的耐腐蚀能力最强。

[参 考 文 献]

[1] 崔海亭, 袁修干, 侯新宾. 蓄热技术研究及应用[J]. 化工进展, 2002, 21(1): 23—25.
[2] 樊栓狮. 储能材料与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[3] AKIBA S, MICHAEL E. Optimized Working Temperatures of a Solar Central Receiver[J]. Solar Energy, 2003, 75: 503—510.
[4] 黄志光, 梅绍华, 吴广忠. 金属相变热能储存技术的展望[J]. 新能源, 1999(4): 11—14.
[5] 张寅平, 胡汉平, 孔祥东, 等. 相变储能-理论和应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996: 18—21.
[6] BULYCHEV V V, CHELNOKOV V S, SLASTILOVA S V. Al-Si Alloy Base Heat Accumulators with Phase Transition[J]. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Chernaya Metallurgiya, 1996(7): 64—67.
[7] BULYCHEV V V, SLASTILOVA S V, STEPANOV V S, et al. Material for Heat Accumulation in Devices Utilizing the Heat of Phase Transition[J]. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Chernaya Metallurgiya, 1998(3): 62—64.
[8] FEDIK I I, STEPANOV V S, Yakubov V Y. Accumulators of Electric and Heat Energy on the Basis of Phase Transitions[J]. Tyazheloe Mashinostroyeniye, 2001(1): 7—10.
[9] ACHARD P. Heat Storage at 450 °C in Aluminum-Magnesium Alloys[C]// Rational Utilization of Energy. France: Europeennes Thermique et Industrie, 1981: 39—46.
[10] LEIBY C C, RYAN T G. Thermophysical Properties of Thermal Energy Storage Materials-Aluminum[J]. Air Force Cambridge Research Laboratories, Hanscom Field, Mass, 1993, 7(18): 33—41.
[11] 李花, 左禹. 耐热和耐蚀的环氧有机硅涂料的研究[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(5): 57—60.

(上接第 82 页)

[10] CECCHETTO L, DENOYELLE A, DELABOUGLISE D, et al. A Silane Pre-treatment for Improving Corrosion Resistance Performances of Emeraldine Base-coated Aluminium Samples in Neutral Environment[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(6): 1736—1743.
[11] WANG Y M, PUOMI P, VAN OOIJ W J. Effect of Substrate Cleaning Solution pH on the Corrosion Performance of Silane-coated Cold-rolled Steel[J]. Adhesion Science and Technology, 2007, 21(10): 935—960.
[12] RIEGEL B, KIEFER W, HOFACKER S, et al. FT-Raman-spectroscopic Investigations of the System Glycidoxypolytrimethoxysilane/Aminopropyltriethoxysilane[J]. Sol-gel Science and Technology, 1998, 13(1/2/3): 385—390.
[13] RIEGEL B, BLITTERSDORF S, KIEFER W, et al. Kinetic Investigations of Hydrolysis and Condensation of the Glycidoxypolytrimethoxysilane/Aminopropyltriethoxysilane System by Means of FT-Raman Spectroscopy[J]. Non-Crystalline Solids, 1998, 226(1/2): 76—84.
[14] FRANQUET A, PEN C L, TERRY H, et al. Effect of Bath Concentration and Curing Time on the Structure of

Non-functional Thin Organosilane Layers on Aluminium[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(9): 1245—1255.
[15] CHICO B, GALVÁN J C, DE LA FUENTE D, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Effect of Curing Time on the Early Barrier Properties of Silane Systems Applied on Steel Substrates[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60(1): 45—53.
[16] GRAEVE I D, VERECKEN 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.
[17] ZHU D Q, VAN OOIJ W J. Corrosion Protection of AA 2024-T3 by Bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in Neutral Sodium Chloride Solution[J]. Corrosion Science, 2003, 45(10): 2163—2175.
[18] VAN OOIJ W J, ZHU D Q. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide on Al 2024-T3 Substrates[J]. Corrosion, 2001, 57(5): 413—427.