

## 硅烷偶联剂在镁合金工序间防锈的应用研究

朱阮利, 张津, 郑国梁

(北京科技大学 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083)

**[摘要]** 为解决镁合金工件在加工过程中短期存放时容易发生腐蚀的问题,在相对湿度 80% 和温度 50 °C 的湿热条件下,对比了 F35 防锈油、KH69 硅烷和 KH460 硅烷对 AZ31 镁合金的防护效果。结果表明:KH69 硅烷处理后的镁合金经过 15 天的湿热试验,未出现肉眼可见的腐蚀,在显微镜下也只观察到轻微点蚀,与 F35 防锈油的防锈性能相当,且轻微的沉淀对其防锈性能影响不大;KH460 硅烷处理镁合金也可获得良好的耐蚀性,但不及 KH69 硅烷。

**[关键词]** 镁合金; 工序间防锈; 硅烷偶联剂

**[中图分类号]** TG174.46

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)03-0085-03

## The Application Research of Silane Coupling Agent in Magnesium Alloys for Anti-rust During Inter-process

ZHU Ruan-li, ZHANG Jin, ZHENG Guo-liang

(Beijing Key Laboratory for Corrosion Erosion and Surface Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**[Abstract]** In order to solve the corrosion problem of magnesium alloy workpiece in the machining process for short-term storage, the protective effect was compared between samples of the F35 anti-rust oil, KH69 and KH460 silane in the environmental conditions of 80% humidity and 50 °C temperature. Results show that the magnesium alloy treated with KH69 silane tested for 15 days have no visible corrosion pitting, even under the microscope only minor corrosion pitting, whose anti-rust performance is equivalent to the anti-rust oil F35, and the slight precipitation of KH69 silane has little effect of its anti-rust properties; The magnesium alloy treated with KH460 silane also have good performance, but less than the KH69.

**[Key words]** magnesium alloy; anti-rust during inter-process; silane coupling agent

在工厂的机加热处理等作业过程中,由于种种原因,前一道工序结束之后不能马上进行下一道工序,而在此期间,材料容易发生腐蚀,因此需进行工序间防护处理<sup>[1]</sup>,尤其在高温湿热条件下,腐蚀更迅速、更严重,工序间的防护作用就更为重要。目前研究得比较多的工序间防腐方法主要针对钢铁材料,而镁合金的极化电位比钢铁材料更负,仅为-2.36 V,更易发生腐蚀。随着镁合金工业的发展,镁合金在结构件中的使用越来越多,因此对其工序间的防护进行研究具有重要意义。

化学转化处理是目前镁合金最常用的表面处理工艺,其中铬酸盐处理防护效果好,工艺成熟,但由于存在具有毒性、环境危害大及处理成本高等缺点,人们发展出了其它无铬转化处理,如磷酸盐转化<sup>[2]</sup>、锡酸盐转化<sup>[3-4]</sup>、钼酸盐转化<sup>[5-6]</sup>。不过在实际应用过程中,这

些无铬转化技术存在防护效果不理想、槽液稳定性差、废液处理困难等问题,因而受到一定的局限。阳极氧化处理可获得良好的耐蚀性,也常用于镁合金加工的工序间防护<sup>[7]</sup>,但是操作不方便,需要专门的场地和工人。其它的防护方法,如干燥法、浸入煤油保护法和涂抹防锈油<sup>[8]</sup>,也都存在一定的局限性:干燥法需要单独的干燥空间;防锈油虽然防护性能良好,成本低,污染小,但容易浸入一些微孔,难以清洗干净,会降低后续表面涂层与基体的附着力。

硅烷防护处理近年来被用于镀锌钢、铝合金和 AZ31 镁合金等的表面防护中<sup>[9-13]</sup>。硅烷与稀土混合不仅具有协同钝化的效果<sup>[14]</sup>,对基体的防护性能良好,而且具有工艺简便、污染小、生成的硅烷膜层对后续加工没有任何影响等优点,因此可以作为镁合金加工工序间的防护处理。

**[收稿日期]** 2012-12-18; **[修回日期]** 2013-01-17

**[作者简介]** 朱阮利(1984—),男,湖北黄冈人,博士生,主要研究方向为镁合金腐蚀与防护。

## 1 实验

所用镁合金牌号为 AZ31B,其成分(以质量分数计)如下:Si 0.021%,Fe 0.0015%,Cu 0.0011%,Mn 0.4%,Al 2.91%,Zn 0.85%,Ni 0.000 84%,其余为Mg。镁合金防护处理前,先进行除油、除锈等表面预处理。

所用防腐试剂包括双乙氧基硅基丙基四硫化物(KH69)、 $\gamma$ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷(KH460)和F35防锈油。硅烷使用前均先配制成一定浓度的硅烷溶液,其中KH69配制了KH69-1和KH69-2两种不同的硅烷溶液,KH69-1有少许沉淀,KH69-2无沉淀。

F35防锈油处理样品的方法是:将镁合金在F35防锈油中浸泡1 min,取出,备用。硅烷处理样品的方法有三种:1)将镁合金在硅烷溶液中浸泡1 min,然后在100℃烘烤30 min固化,该方法简称为硅烷工艺1;2)镁合金酸碱洗→刷涂硅烷溶液→在100℃烘烤30 min固化,该方法简称为硅烷工艺2;3)镁合金砂纸打磨→刷涂硅烷溶液→在100℃烘烤30 min固化,该方法简称为硅烷工艺3。最后将处理好的镁合金样品放入相对湿度80%、温度50℃的恒温水浴箱(高温高湿环境)中,15天后用数码相机、光学显微镜和扫描电镜观察其表面形貌。

## 2 结果与分析

图1为F35防锈油和硅烷工艺1处理的样品与未处理样品腐蚀15天后的宏观形貌对比。从图1可以看出,经过15天的湿热试验后,未处理的镁合金发生了明显的腐蚀,而用F35,KH69-1,KH69-2和KH460处理的镁合金均未观察到明显的腐蚀。这说明使用KH69硅烷处理镁合金可获得与F35防锈油类似的良好耐蚀性,而且KH69硅烷溶液中出现少许沉淀对防护效果影响不大,KH460硅烷处理也具有较好的防腐效果。

图2为与图1对应的放大200倍的光学显微镜照片,可见即使在200倍光学显微镜下,用F35,KH69-1和KH69-2处理的镁合金也未见严重腐蚀,图2b—d三个图中的黑色点状坑是由于酸洗造成的(酸洗腐蚀坑如图2f所示),它与腐蚀的形貌有明显区别。但KH460处理的镁合金表面观察到有明显的腐蚀现象,说明KH460的防护效果不及KH69,但由于其总体防护效果还可以,而且成本比KH69更低,还具有更高的安全性,因此在一定条件下也可用它来进行工序间防

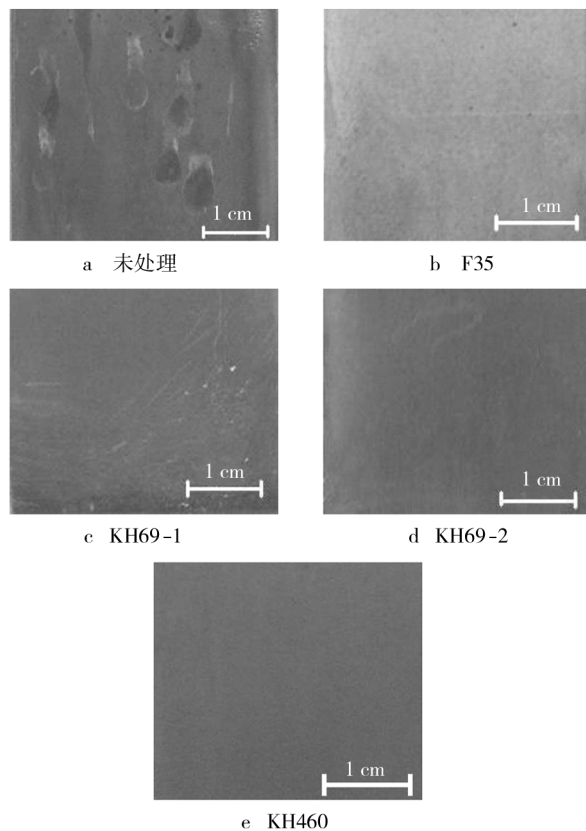


图1 硅烷工艺1与F35防锈油的防护效果(数码照片)对比  
Fig. 1 The comparison of protective effect between silane processe 1 and F35 (digital photo)

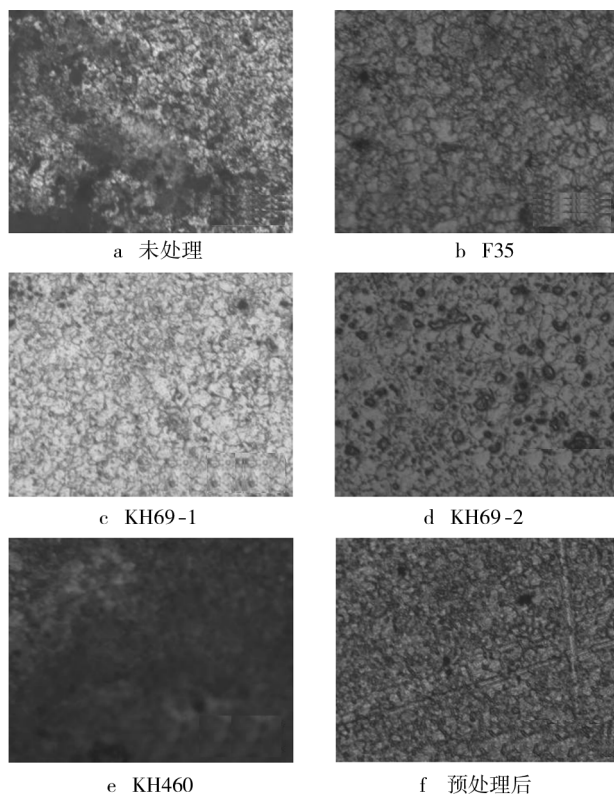


图2 硅烷工艺1与F35防锈油的防护效果(金相照片)对比  
Fig. 2 The comparison of protective effect between silane processe 1 and F35 (micrograph photo)

护,综合效果更优。

图 3 为与图 1 对应的 SEM 形貌图,其放大倍数进一步增加。从图 3 中可以发现,未经防护处理的镁合金腐蚀严重,腐蚀产物呈雪花状,如 a 图所示;F35 和 KH69-1 处理的镁合金未见腐蚀,表面也未见破损,分别如 b 图和 c 图所示;KH460 处理的镁合金表面发现有许多类似沿晶界的环形裂纹,如 d 图所示,对其进行进一步放大,如 e 图所示。裂纹的形成过程是,在腐蚀条件下先形成小的裂纹,随着腐蚀的进行,这种小裂纹逐渐增多,最后连成线状的长裂纹。虽然晶界处的硅烷膜破损,产生了许多小裂纹,但这种裂纹环所包围的硅烷膜区域并没有发生破损,因此硅烷膜仍具有一定的保护作用,总体而言,腐蚀并不严重(如图 1e 所示)。

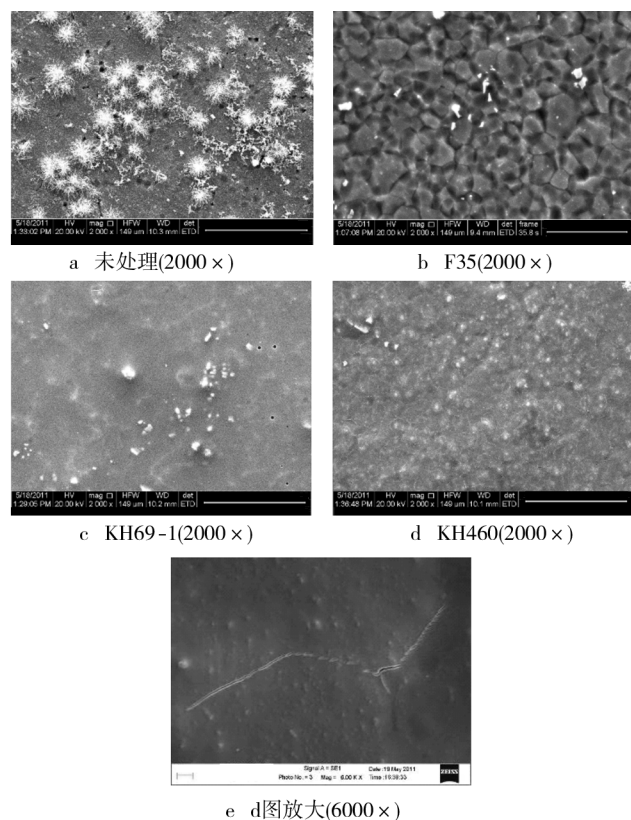


图 3 硅烷工艺 1 与 F35 防锈油的防护效果(SEM 照片)对比  
Fig. 3 The comparison of protective effect between silane processe 1 and F35 (SEM photo)

吴超云<sup>[15]</sup>对不同的硅烷膜进行电化学测试,结果表明 KH69 硅烷膜的自腐蚀电位为  $-1.475\text{ V}$ ,自腐蚀电流密度为  $4.868 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ ,而 KH460 的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度分别为  $-1.488\text{ V}$  和  $1.982 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ ,因此 KH460 硅烷膜的耐蚀性不及 KH69 硅烷膜。另外,朱丹青等<sup>[16]</sup>研究了不同硅烷对钢的防护,认为氨基硅烷对钢铁防护效果差的原因是硅烷中的氨基与羟基形成竞争吸附,从而不能形成有效保护。对于 KH69,一方面其双硫基团不具有极性,另一方面交

联度大,因此具有优异的保护效果。KH460 硅烷膜晶界处破损可能是由于晶界处缺陷多,原子活性高,使得单位面积上吸附的仲胺基更多,Mari Honkanen 等<sup>[17]</sup>通过 AFM 观察无应力钢上  $\gamma$ -AEAPS 氨基硅烷膜,也发现硅烷膜优先生成于晶界中,那么在腐蚀过程中,仲胺基的极性会使其优先吸附腐蚀介质(如水和  $\text{Cl}^-$ ),从而导致腐蚀的发生。因此 KH460 硅烷处理的镁合金腐蚀从晶界处开始,并且沿晶界扩展。

图 4 为硅烷工艺 2 和 3 处理的镁合金样品的腐蚀形貌。从图 4 可以发现,用 KH69 进行这两种硅烷工艺的处理,镁合金均未见明显腐蚀(如图 4a—d 所示),而 KH460 处理的镁合金虽然在宏观上未观察到肉眼可见的腐蚀(见图 4e),但在光学显微镜下可见到明显腐蚀(见图 4f),这与硅烷工艺 1 处理的样品腐蚀后的表现一致。

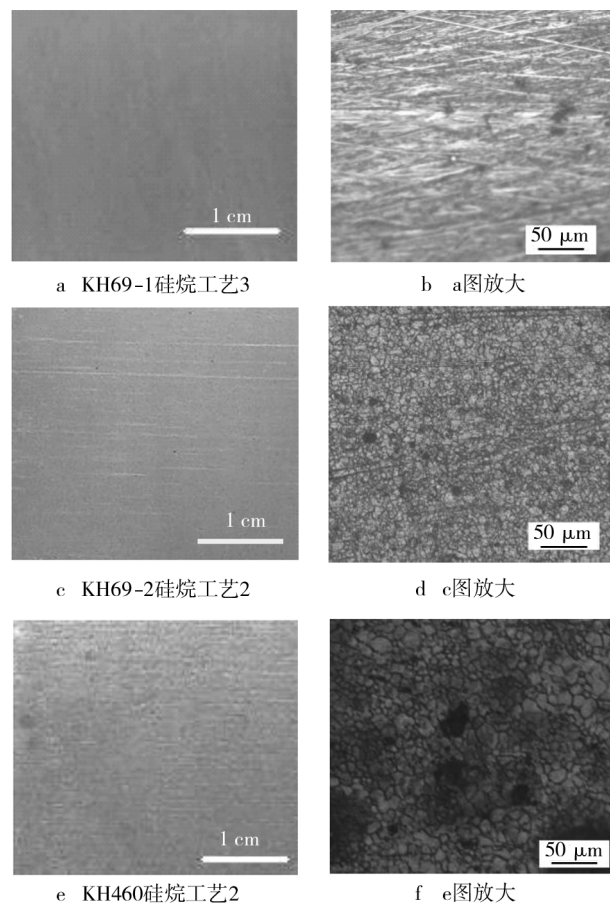


图 4 硅烷工艺 2 和 3 的防护效果对比  
Fig. 4 The comparison of protective effect between silane processe 2 and silane processe 3

### 3 结论

KH69 硅烷防护处理后的镁合金经过 15 天的湿热试验,没有发生腐蚀,其耐蚀能力与 F35 防锈油相当,  
(下转第 115 页)

### 3 结论

采用电化学方法研究了硫酸特布他林在石墨烯修饰玻碳电极上的电化学行为,并据此建立了硫酸特布他林电化学定量检测新方法。实验结果表明,与裸玻碳电极相比,硫酸特布他林在石墨烯修饰电极上的峰电流增加了 1 倍,且氧化是一个 2 电子 2 质子的受扩散控制的完全不可逆过程,在  $1 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-5}$  mol/L 浓度范围内,差分脉冲伏安氧化峰电流与浓度呈现良好的线性关系,可用于市售博利康尼中硫酸特布他林含量的检测。该方法具有简便、稳定可靠、灵敏度高的优点,丰富了硫酸特布他林的检测手段。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

(上接第 87 页)

而且即使存在少量的硅烷沉淀,也不影响其处理后的防护性能。KH460 硅烷处理后的镁合金经过相同条件下的湿热试验,发生了腐蚀,其失效原因是膜层破裂。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 康娟. 身边的化学[M]. 北京:中国林业出版社,1997.
- [2] 高焕方,张胜涛,罗天元,等. AZ31B 镁合金表面锌系磷化膜制备工艺及性能研究[J]. 材料工程,2009(9):51—55.
- [3] LI Lei, QU Qing, FANG Zhi-wen, et al. Enhanced Corrosion Resistance of AZ31B Magnesium Alloy by Cooperation of Rare Earth Cerium and Stannate Conversion Coating[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7: 12690—12705.
- [4] 吴丹. 乙酸钠浓度对 AZ91D 镁合金锡酸盐转化膜的影响[J]. 材料保护,2011,44(5):43—44.
- [5] YANG Li-hui, ZHANG Mi-lin, LIN Cun-guo, et al. Effect of Additives on Structure and Corrosion Resistance of Molybdate Conversion Coatings Deposited on AZ31B Mg Alloy[J]. Advanced Materials Research, 2011, 308: 2458—2462.
- [6] 吴海江,许剑光,郭世柏,等. 镁合金表面钼酸盐转化膜的制备及其耐蚀性能[J]. 材料保护,2010,43(10):14—16.
- [7] 孙建春,兰伟,张丁非,等. AZ31 镁合金环境友好阳极氧化处理研究[J]. 材料导报 B,2011,25(1):92—94.
- [8] 周慧芬. 镁合金工序间防锈[J]. 腐蚀与防护,1996(2):90.
- [9] ZHU Dan-qing, VAN Ooij Wim J. Enhanced Corrosion Re-

- [2] 陈效兰,杨娟,徐淑静,等. 基于纳米银对鲁米诺-铁氰化钾化学发光体系的增敏作用测定硫酸特布他林[J]. 分析化学,2009,37(11):1662—1666.
- [3] 严小平,方应国,李成平,等. 高效液相色谱法测定硫酸特布他林片剂含量[J]. 药物分析杂志,2010,30(2):217—219.
- [4] 邓光辉,陈盛余,高静. 毛细管电泳电化学法分离检测盐酸克伦特罗、特布他林和沙丁胺醇[J]. 分析试验室,2012,31(2):25—28.
- [5] 刘蕾,李可欣,史爱欣. HPLC/MS 测定人血浆中盐酸班布特罗及其代谢物特布他林的浓度[J]. 药物分析杂志,2010,21(5):317—319.
- [6] YANG Wen-rong, RATINAC Kyle R, RINGER Simon P. Carbon Nanomaterials in Biosensors: Should You Use Nanotubes or Graphene[J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49: 2114—2138.
- [7] 董绍俊,车广礼,谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京:科学出版社,2005.
- [8] 蔡泽昌. 电化学研究方法[M]. 成都:电子科技大学出版社,2005.

- sistance of AA 2024-T3 and Hot-dip Galvanized Steel[J]. Electrochim Acta, 2004, 49: 1113—1125.
- [10] 曾恩,张三平,周学杰,等. 热镀锌板表面硅烷处理耐蚀性能的研究[J]. 装备环境工程,2010,7(1):22—25.
- [11] ZHU Dan-qing, VAN Ooij Wim J. 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.
- [12] MONTEMOR M F, FERREIRA M G S. Analytical and Microscopic Characterisation of Modified bis-[triethoxysilylpropyl] Tetrasulphide Silane films on Magnesium AZ31 Substrates[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60: 228—237.
- [13] 吴超云,张津. 金属表面硅烷防护膜层的研究进展[J]. 表面技术,2009,38(6):79—83.
- [14] FERREIRA M G S, DUARTE R G, MONTEMOR M F, et al. Silanes and Rare Earth Salts as Chromate Replacers for Pretreatments on Galvanized Steel[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 2927—2935.
- [15] 吴超云. 镁合金基硅烷膜及阴极电泳涂层腐蚀防护研究[D]. 北京:北京科技大学,2010.
- [16] ZHU Dan-qing. Corrosion Protection of Metals by Silane Surface Treatment[D]. Cincinnati: the University of Cincinnati, 2005.
- [17] HONKANEN Mari, HOIKKANEN Maija, VIPPOLA Minnamari, et al. Characterization of Silane Layers on Modified Stainless Steel Surfaces and Related Stainless Steel-Plastic Hybrids[J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 9335—9346.