

碳钢硅-锆复合预处理工艺研究

吴锋景, 刘小娟, 肖鑫

(湖南工程学院 化学化工学院, 湖南 湘潭 411104)

摘要: **目的** 为解决传统预处理工艺能耗高、环境污染严重的问题, 在前期研制的硅烷化和锆化配方的基础上, 进一步调整工艺参数, 探索将硅烷化和锆化工艺合二为一, 优化出性能优良的硅-锆金属预处理工艺。**方法** 通过硫酸铜点滴实验、盐水浸泡实验、电化学极化曲线法测试转化膜的耐蚀性能, 采用拉开法测试涂层在金属表面的附着力。使用 SEM 对转化膜的微观形貌进行表征。**结果** 硅锆处理的最佳工艺参数为: pH=3.5, 处理温度 20 °C, 处理时间 10 min。极化曲线测试结果表明, 经硅锆处理后的碳钢腐蚀电流密度为未处理的 1/40, 膜层耐蚀性能良好。拉开法测得涂层在基体上的附着力达到 11.48 MPa, 完全满足一般预处理工艺要求。微观形貌分析显示, 硅锆膜属于纳米级无定形转化膜, 膜层均匀、致密, 能为金属表面提供有效防护。**结论** 通过调整工艺参数, 将硅烷化处理和锆化处理合二为一, 获得性能优良的硅-锆复合膜。转化膜的耐蚀性能优良, 与涂层附着力良好, 满足预处理工艺要求。

关键词: 碳钢; 硅烷化; 锆化; 复合转化膜; 环保型预处理; 耐蚀性

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)02-0243-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.038

Process of Silane-Zirconium Pretreatment for Carbon Steel

WU Feng-jing, LIU Xiao-juan, XIAO Xin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

ABSTRACT: The work aims to solve problems of high energy consumption and serious environmental pollution caused by conventional pretreatment process, develop a silane-zirconium metallic pretreatment process combining silanization and zirconium treatment and exhibiting excellent performing by further adjusting technological parameters based upon the silanized and zirconium-treated formula developed in early stage. Corrosion resistance of conversion films was tested by performing copper sulfate dropping experiment, saline immersion experiment and electrochemical polarization curve. Coating adhesion to metallic surface was tested by performing pull-off test, and microstructure of the conversion films was characterized with scanning electron microscope (SEM). The optimal process parameters were: pH=3.5, treatment temperature as 20 °C and treatment time as 10 min. Polarization curves results showed that corrosion current density of carbon steel treated with silane-zirconium was about 1/40 of that of untreated carbon steel. The films exhibited excellent corrosion resistance, coating adhesion to the substrate was approximately 11.48 MPa in the pull-off test, which completely met general requirement of pretreatment process. Microstructure analysis showed that the silane-zirconium films were nano-sized homogeneous, uniform and compact conversion ones which could provide effective protection for metallic surface. Silane-zirconium composite films exhibiting good properties can be prepared by adjusting pretreatment technological parameters and combining silanization and zirconium treatment. The conversion

收稿日期: 2017-07-27; 修订日期: 2017-09-09

Received: 2017-07-27; Revised: 2017-09-09

基金项目: 湖南省自然科学基金项目 (金属表面环保型硅烷膜的制备及应用性能研究)

Fund: Supported by the Nature Science Foundation of Hunan Province (Study on the preparation and application properties of environmental silane film on metal surface)

作者简介: 吴锋景 (1978—), 男, 博士, 工程师, 主要从事材料腐蚀与防护、应用电化学方面的研究。

Biography: WU Feng-jing (1978—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: corrosion and protection, applied electrochemistry.

films exhibit good corrosion resistance and adhesion to coatings, and meet requirement of pretreatment process.

KEY WORDS: carbon steel; silanization; zirconium treatment; composite conversion films; environmental-friendly pretreatment; corrosion resistance

金属预处理工艺在提高有机涂层体系的耐久性方面发挥了十分重要的作用^[1]。目前, 家电、汽车、工程机械、交通运输、建筑等行业的金属防腐, 均采用预处理加有机涂层作为主要的防腐蚀措施。传统的金属预处理工艺有铬酸盐钝化和磷化。铬酸盐钝化成本低, 效果好, 但因其含有致癌物质, 世界各国严格控制铬(特别是六价铬)的使用。磷化是目前使用最广泛的金属预处理工艺, 但磷化也存在环境污染严重(排放废水磷含量高, 重金属元素 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 超标, 含有致癌物质 NO_2^- , 磷化渣难处理), 工艺复杂(需要表调, 需监测总酸、游离酸、促进剂等), 能耗高(需加热)等问题^[2-3]。所以亟需发展环保型金属预处理技术替代传统工艺。

硅烷化工艺是近年来发展起来的一项节能环保型金属预处理技术, 该技术利用有机硅烷在金属表面形成的硅烷膜来保护基体和增强有机涂层在基体表面的附着力^[4-5]。硅烷化工艺节能、环保, 但硅烷膜层薄, 裸膜耐蚀性有限。锆化又称陶化, 是一种以氟锆酸为主成膜剂, 在金属表面形成无机纳米级氧化锆颗粒膜的环保型预处理技术^[6]。锆化膜的强度高, 耐酸碱性能好, 但膜层存在一定的孔隙率, 整体耐蚀性能较差^[7-8]。本文以碳钢为基材, 将硅烷槽液和锆化槽液合二为一, 通过优化成膜工艺参数得到性能优良的硅-锆复合膜, 并对复合膜的各项性能进行了检测, 对膜的微观形貌进行了表征。

1 实验

1.1 硅锆液的配制

在总结碳钢硅烷化和锆化预处理成功经验的基础上^[7-9], 采用硅烷偶联剂 KH550 (10 g/L) 和氟锆酸 (25.4 g/L) 为主要的成膜物, 使用乙醇 (50 g/L) 溶解硅烷。络合剂柠檬酸钠用量为 2 g/L, 溶液 pH 值稳定剂四硼酸钠用量为 6 g/L。成膜助剂硫酸镁和硫酸铝分别为 100 g/L 和 30 g/L, 用于增加转化膜厚度, 增强转化膜耐蚀性能。促进剂硫酸钠 (4 g/L) 的主要作用是促进成膜, 缩短成膜时间。

硅锆液配制方法如下:

- 1) 将 50 g 乙醇投入反应釜中, 然后缓慢向反应釜中加入硅烷偶联剂 10 g, 边加入边搅拌, 得溶液 I。
- 2) 用氟锆酸调节 600 mL 去离子水至 pH 值为 3~5, 将其倒入溶液 I 中, 在 25~35 °C 下搅拌 6~8 h,

得溶液 II。

3) 搅拌下, 依次缓慢加入其余的氟锆酸以及 2 g 柠檬酸钠、6 g 四硼酸钠、100 g 硫酸镁、30 g 硫酸铝、4 g 成膜助剂, 搅拌得澄清溶液 III。

4) 将 1 g 氢氧化钠溶于 200 mL 去离子水中, 将此碱液缓慢倒入溶液 III, 将溶液总质量用去离子水补齐至 1000 mL, 搅拌均匀, 得到硅锆浓缩液。

5) 将上述浓缩液按质量分数 5% 左右配制硅锆液(使用去离子水配制)使用。

1.2 硅锆膜的制备

基材采用 Q235 冷轧钢板试片, 尺寸为 50 mm×50 mm×0.5 mm, 依次用 400[#]、600[#]、1000[#]、1500[#] 砂纸打磨待用。处理工艺为: 脱脂→水洗→除锈→水洗→硅锆化→水洗→去离子水洗。除锈在 20 mL/L H_2SO_4 +5~10 g/L 硫脲中进行。脱脂采用质量分数为 2% 的氢氧化钠溶液, 室温下浸泡 20 min。

1.3 硅锆膜的性能及微观形貌表征

1.3.1 点滴硫酸铜

按照 GB 6458—1986 进行硫酸铜点滴试验, 硫酸铜滴液成分为: 40 mL 0.5 mol/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 20 mL 10% NaCl, 0.8 mL 0.1 mol/L HCl。

1.3.2 盐水浸泡法检验硅锆膜的耐蚀性能

参照 GB/T 6807—2001 对转化膜进行耐蚀性能检验。经硅锆处理后的试样(已降至室温)立即浸入到 3% NaCl 水溶液中, 在 15~25 °C 下保持 24 h。取出试样, 洗净、吹干, 目视检查硅锆膜表面的腐蚀状况。

1.3.3 极化曲线测试

采用 CHI660E 电化学工作站(上海辰华)测试极化曲线。测试采用三电极系统, 在长、宽、高分别为 5 cm 的电解槽中进行, 电解槽一侧有一面积为 1 cm^2 的圆孔, 用于试样与溶液接触(即工作电极面积为 1 cm^2)。试样与电解槽接触处装有密封垫片。测试在 3.5% NaCl 溶液中进行, 温度保持 25 °C。电位扫描幅度为 $E_{\text{corr}} \pm 200$ mV (E_{corr} 为自腐蚀电位), 扫描速度为 1 mV/s。

1.3.4 涂层附着力测试

使用拉开测试仪(PosifestAT, DeFelsko)按 GB/T 5210—2006《色漆和清漆 拉开法附着力试验》进行测试。试片按照 1.2 节方法进行表面处理后, 喷涂环

氧底漆 60 μm 左右, 在 80 ℃下烘干, 时间为 20 min。拉开法的原理是测定剥离涂层和基体金属所需的功, 或者是测定拉开涂层所需要的力, 用 MPa 表示。拉开试验仪在已涂漆基体金属表面施加垂直向上的拉伸应力, 应力以不超过 1 MPa/s 的速度匀速增加。涂层的粘接强度计算公式为:

$$\delta=F/S \tag{1}$$

式中: F 为涂层破坏时的拉伸应力 (N); S 为被测试样膜层的横截面积 (mm²); δ 为涂层的粘接强度 (MPa)。

1.3.5 微观形貌

采用扫描电子显微镜 (SU 3500, 日立) 观察硅锆处理后碳钢的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 工艺条件的确定

2.1.1 pH 值的确定

在硅烷化和锆化处理过程中, pH 值是控制成膜

质量的重要因素之一。使用浓缩液调节硅锆处理剂的 pH 值为 3.0、3.5、4.0、4.5, 处理时间控制为 8 min, 处理温度为 25 ℃。图 1 是未经处理的和经不同 pH 值硅锆液处理的钢板的外观形貌, 可见经硅锆液处理后的钢板有明显的淡蓝色表面膜。

将未处理的钢板和经不同 pH 值硅锆液处理的钢板, 采用 3%NaCl 浸泡 24 h 来检测其耐蚀性能。图 2 是盐水浸泡后钢板的外观形貌, 可以看出, 未经处理的钢板表面锈蚀严重, 且有较深的点蚀坑。pH=3.0 的硅锆液处理后, 钢板锈蚀情况明显好转, 点蚀坑较少。pH=3.5 的硅锆液处理后, 钢板锈蚀较少, 仅约 40% 的表面被腐蚀, 且无点蚀坑。pH 值为 4.0 和 4.5 的硅锆液处理后, 钢板表面锈蚀依次严重。由此可见, pH=3.5 时, 硅锆液处理得到的膜的耐蚀性能最好, 硫酸铜点滴实验也验证了该结果。表 1 是不同 pH 值下成膜的腐蚀数据。pH 值过低, 金属腐蚀速度快, 影响硅烷分子吸附, 加速锆化膜的溶解; pH 值过高, 金属溶解速度慢, 易形成氢氧化物导致锆化膜疏松, 耐蚀性能变差^[9]。

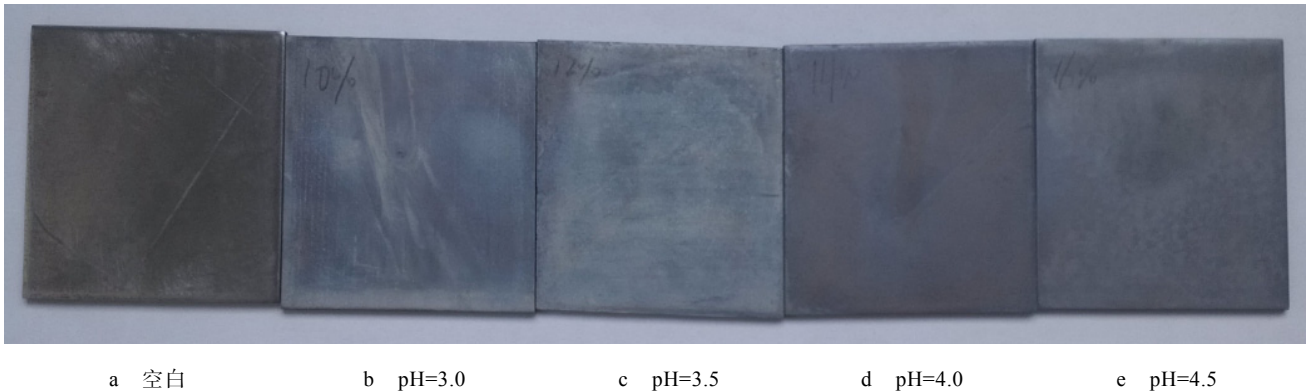


图 1 未处理和在不同 pH 值下处理的碳钢外观形貌
Fig.1 Morphology of untreated carbon steel and carbon steel treated at different pH

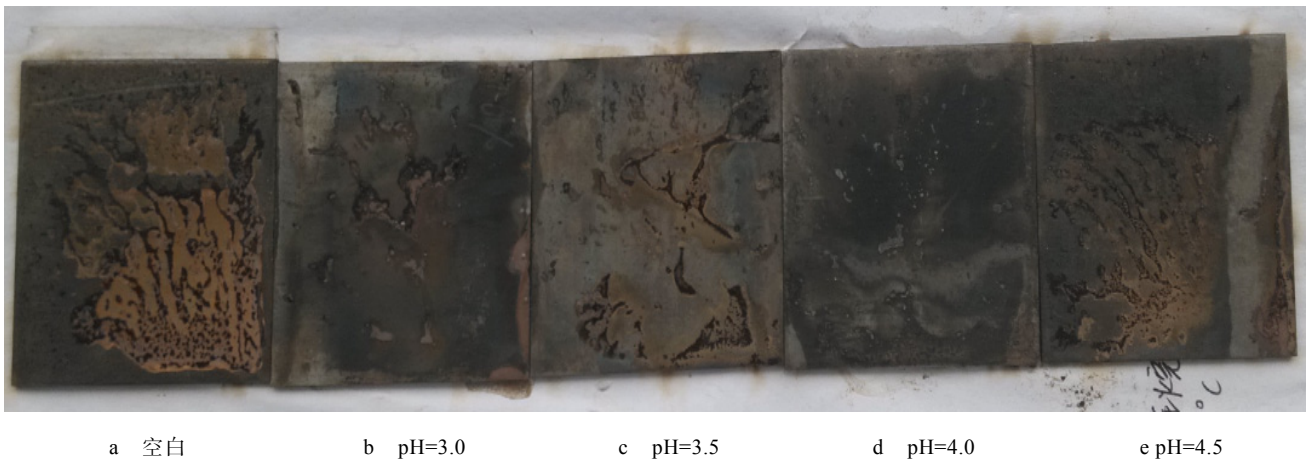


图 2 未处理和在不同 pH 值下处理的碳钢经盐水浸泡后的外观形貌
Fig.2 Morphology of untreated carbon steel and carbon steel treated at different pH and immersed in NaCl solution

表 1 未处理和在不同 pH 值下处理的碳钢的耐腐蚀数据
Tab.1 Corrosion resistance data of untreated carbon steel and carbon steel treated at different pH

pH值	3%NaCl浸泡24 h		硫酸铜点滴时间/s
	腐蚀面积比例/%	点蚀	
空白	100	多, 较深	7
3.0	80	少, 浅	165
3.5	40	无	223
4.0	70	少, 浅	175
4.5	90	多, 较浅	135

2.1.2 处理温度的确定

温度会影响硅烷分子在金属表面的吸脱附过程, 也会影响氧化锆膜的生长速度。图 3 分别是 10、20、

30、40 ℃, pH=3.5, 处理时间为 8 min 的条件下硅锆液处理后碳钢的表面形貌。可以看出, 20 ℃时, 硅锆膜表面均匀, 颜色较深; 10 ℃和 30 ℃时, 表面膜均匀度有所下降, 颜色变浅; 40 ℃时, 表面膜的颜色更浅, 表面膜明显不均匀。

图 4 是不同温度硅锆液处理的碳钢在 3%NaCl 溶液中浸泡 24 h 后的外观形貌。图中显示, 20 ℃处理的硅锆膜的耐蚀性能明显高于 10、30、40 ℃的试样, 具体的腐蚀数据如表 2 所示。温度过低, 锆化膜的生长速度慢, 8 min 内锆化膜的厚度有限, 故耐蚀性能差; 温度过高, 一方面影响硅烷膜在金属表面的吸附(温度高, 分子运动加速), 另一方面促进氧化锆膜的溶解, 故温度升高不利于高质量硅锆膜的生长^[10]。

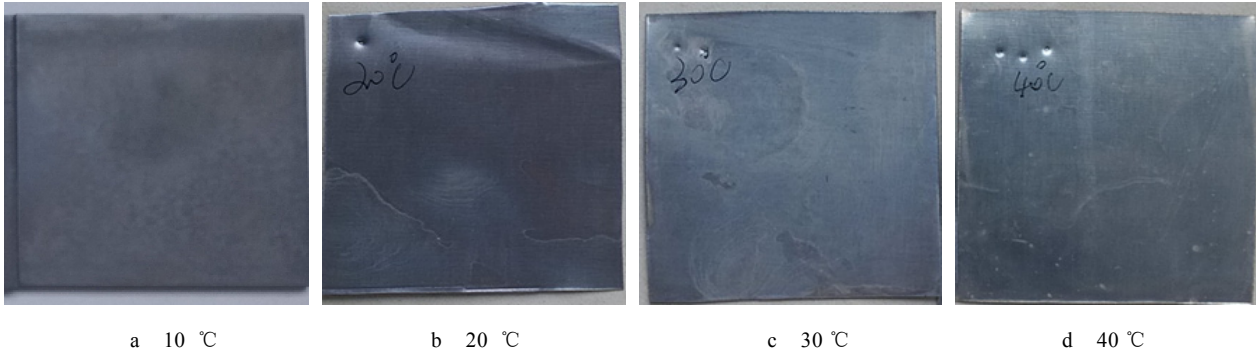


图 3 不同温度下处理的碳钢外观形貌

Fig.3 Morphology of carbon steel treated at different temperature

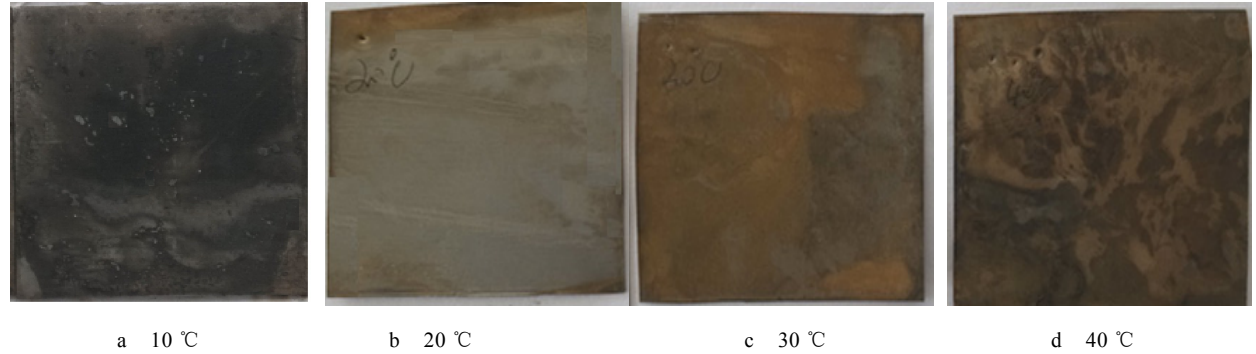


图 4 不同温度下处理的碳钢经盐水浸泡后的外观形貌

Fig.4 Morphology of carbon steel treated at different temperature and treated in NaCl solution

表 2 不同温度处理的碳钢的耐腐蚀数据
Tab.2 Corrosion resistance data of carbon steel treated at different temperature

温度/℃	3%NaCl浸泡24 h		硫酸铜点滴时间/s
	腐蚀面积比例/%	点蚀	
10	70	较多、浅	172
20	30	无	246
30	70	多, 较浅	152
40	90	多, 较深	91

2.1.3 处理时间的确定

硅锆处理时间影响预处理生产节拍和硅锆膜质量。图 5 是经过 5、10、15 min 硅锆液处理的碳钢的外观形貌, 图 6 为不同处理时间的钢板的硫酸铜点滴图, 表 3 是耐腐蚀数据。

由表 3 可知, 处理时间为 10 min 时, 表面膜的耐蚀性能最好, 故硅锆处理最佳工艺时间为 10 min。成膜时间过短, 表面膜太薄, 耐蚀性较差; 成膜时间过长, 转化膜在酸性环境下溶解, 降低了转化膜的耐蚀性能。

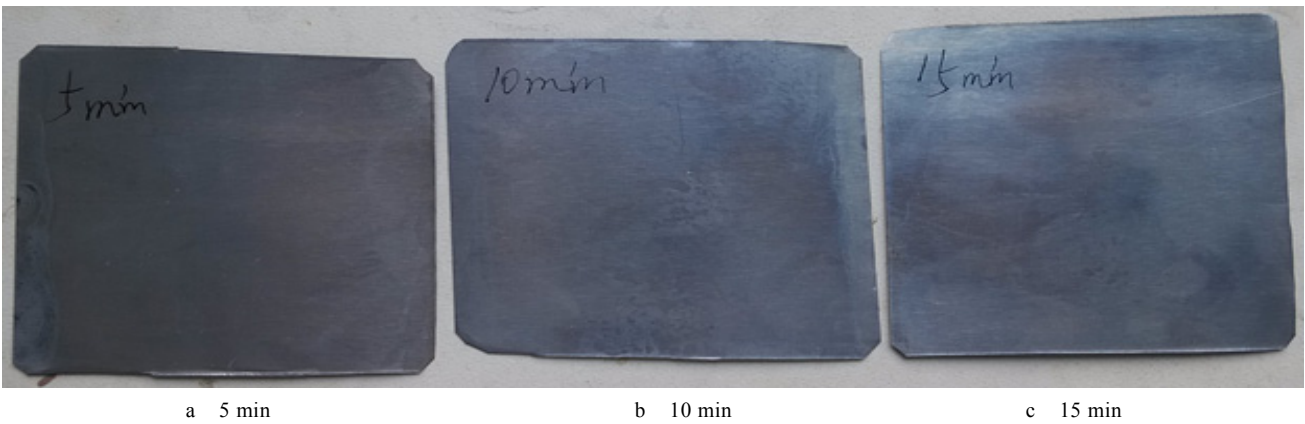


图 5 不同处理时间的碳钢外观形貌
Fig.5 Morphology of carbon steel treated for different time

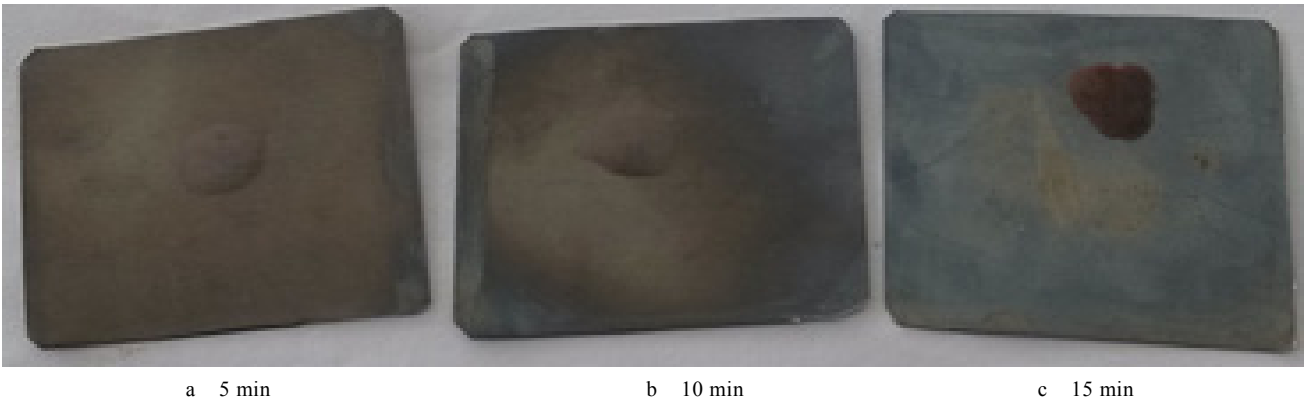


图 6 不同处理时间的碳钢点滴硫酸铜形貌
Fig.6 Morphology of carbon steel treated for different time after dropping copper sulfate

表 3 不同处理时间的碳钢的耐腐蚀数据 Tab.3 Corrosion resistance data of treated carbon steel treated for different time			
时间/min	3%NaCl浸泡24 h		硫酸铜点滴时间/s
	腐蚀面积比例/%	点蚀	
5	50	少，浅	180
10	30	无	252
15	90	多，深	25

2.2 最佳工艺条件下的硅锆膜

2.2.1 极化曲线测试耐蚀性能

为进一步确定硅锆膜的耐蚀性能，对处理后的试片进行极化曲线测试，结果如图 7 所示。利用 Tafel 外推法得到的电化学腐蚀动力学参数见表 4。图 7 显示，经处理后的碳钢自腐蚀电位向正方向移动了约 0.18 V，电位越正，发生腐蚀的倾向越小，说明硅锆膜有效降低了碳钢发生腐蚀的倾向^[11-12]。由表 4 可知，经硅锆处理后，碳钢的腐蚀电流密度只有未处理时的 1/40，说明硅锆膜显著降低了腐蚀速度，抑制了腐蚀反应的发生^[13-15]。

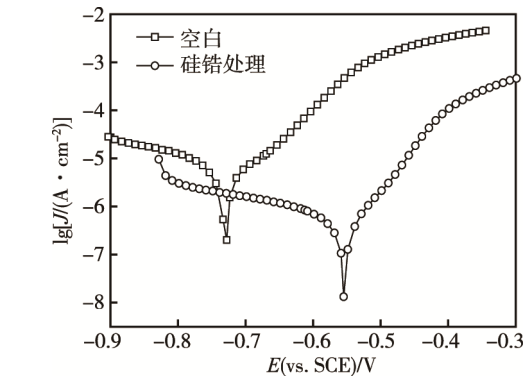


图 7 未处理和处理后碳钢的极化曲线图
Fig.7 Polarization curves of untreated and treated carbon steel

表 4 极化曲线的腐蚀数据 Tab.4 Corrosion date of polarization curves				
试样	自腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$
空白	-0.73	123.2	65.4	183.1
硅锆处理	-0.55	3.1	90.6	233.4

2.2.2 拉开法测试涂层附着性能

涂层与基材的粘结性能是涂装预处理膜质量的重要指标^[11,16]。表 5 是拉开法测试的涂层粘结性能数据，可知经过硅锆处理后，试样表面涂层的粘结性能

明显提升,达到 11.48 MPa,完全满足一般涂层附着性能的要求。

表 5 附着力测试数据
Tab.5 Results of adhesion test

试样	粘接性能/MPa
空白	3.04
硅烷处理	11.48

2.2.3 硅烷膜的微观形貌

图 8 是碳钢经硅烷液处理后表面的微观形貌,可知硅烷膜属于纳米级无定形转化膜,膜层均匀、致密。

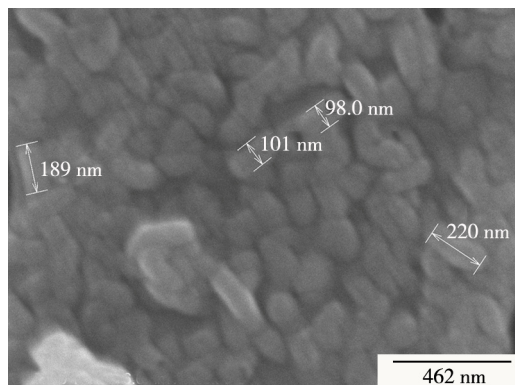


图 8 处理后的碳钢表面扫描电镜图片
Fig.8 SEM image of treated carbon steel surface

3 结论

1) 将硅烷槽液和钝化槽液合二为一,通过优化工艺参数得到绿色环保型碳钢预处理工艺,获得了性能优良的硅烷复合膜。

2) 硅烷液 pH=3.5、处理温度为 20 ℃、处理时间为 10 min 时,得到的硅烷膜性能最佳。

3) 硅烷膜的耐蚀性能良好,可使涂层在基体上的附着力达到 11.48 MPa,完全满足一般预处理工艺要求。

4) 硅烷膜属于纳米级无定形转化膜,膜层均匀、致密,能为金属表面提供有效防护。

参考文献:

- [1] FRANQUET A, DE LAET J, SCHRAM T, et al. Determination of the Thickness of Thin Silane Films on Aluminium Surfaces by Means of Spectroscopic Ellipsometry[J]. Thin Solid Films, 2001, 384(1): 37-45.
- [2] 王庆国, 王凯, 王莎莎. 石墨烯界膜剂在汽车防腐领域的推广应用[J]. 表面技术, 2017, 46(4): 138-142.
WANG Qing-guo, WANG Kai, WANG Sha-sha. Popularization and Application of Graphene Membrane in Automotive Corrosion Prevention[J]. Surface Technology, 2017, 46(4): 138-142.
- [3] 孙雅文, 杨焕奇. 铝系硅烷复合薄膜工艺在摩托车油箱涂装前处理上的应用[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(2): 93-97.
SUN Ya-wen, YANG Huan-qi. Application of Zirconium-Silane Composite Film to Painting Pretreatment for Motorcycle Fuel Tank[J]. Electroplating & Finishing, 2016, 35(2): 93-97.
- [4] RAMEZANZADEH B, RAEISI E, MAHDAVIAN M. Studying Various Mixtures of 3-Aminopropyl Triethoxy Silane (APS) and Tetraethylorthosilicate (TEOS) Silanes on the Corrosion Resistance of Mild Steel and Adhesion Properties of Epoxy Coating[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2015, 63: 166-176.
- [5] RAHALI C, MASMOUDI M, ABDELMOULEH M, et al. An Environmentally Friendly Film Formed on Copper: Characterization and Corrosion Protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78: 90-95.
- [6] 陈春成, 王雪康. 氟硅酸盐纳米转化膜技术[J]. 电镀与环保, 2013, 33(4): 34-36.
CHEN Chun-cheng, WANG Xue-kang. Technology for Fluorozirconate Nano Conversion Film[J]. Electroplating & Pollution Control, 2013, 33(4): 34-36.
- [7] LUNDER O, LAPIQUE F, JOHNSEN B, et al. Effect of Pre-treatment on the Durability of Epoxy-bonded AA6060 Aluminium Joints[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004, 24(2): 107-117.
- [8] 郑福斌, 苏和, 梁炳华. 钝化前处理工艺的应用研究[J]. 现代涂料与涂装, 2016, 19(4): 15-18.
ZHENG Fu-bin, SU He, LIANG Bing-hua. Application of Zirconium Pretreatment Process[J]. Modern Paint & Finishing, 2016, 19(4): 15-18.
- [9] ANDREATTA F, TURCO A, DE GRAEVE I, et al. SKPFM and SEM Study of the Deposition Mechanism of Zr/Ti Based Pre-treatment on AA6016 Aluminum Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(18): 7668-7685.
- [10] NORDLIEN J H, WALMSLEY J C, STERBERG H, et al. Formation of a Zirconium-Titanium Based Conversion Layer on AA 6060 Aluminium[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 153(1): 72-78.
- [11] WU F, LIU X, XIAO X. Corrosion Resistance and Characterization Studies of Calcium Series Chemical Conversion Film via Green Pretreatment on Magnesium Alloy[J]. Anti-corrosion Methods and Materials, 2016, 63(6): 508-512.
- [12] WU F, ZHANG S, TAO Z. Corrosion Behavior of 3C Magnesium Alloys in Simulated Sweat Solution[J]. Materials and Corrosion, 2011, 62(3): 234-239.
- [13] ZHANG S, TAO Z, LIAO S, et al. Substitutional Adsorption Isotherms and Corrosion Inhibitive Properties of Some Oxadiazol-Triazole Derivative in Acidic Solution[J]. Corrosion Science, 2010, 52(9): 3126-3132.
- [14] ZHANG S, TAO Z, LI W, et al. The Effect of Some Triazole Derivatives as Inhibitors for the Corrosion of Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(15): 6757-6763.
- [15] WU F, LIU X, XIAO X, et al. The Effect of Combined Corrosion Inhibitors on AZ31 Magnesium Alloy[J]. Materials Performance, 2016, 55(5): 42-46.
- [16] 吉祥波, 鲜晓斌, 唐贤臣, 等. 硅烷偶联剂 KH550 对 Parylene C 膜与金属铝基体结合强度的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(3): 57-59.
JI Xiang-bo, XIAN Xiao-bin, TANG Xian-chen, et al. Influence of KH550 Silane Coupling Agents on Adhesive Properties of Parylene C Film to Aluminum Substrates[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(3): 57-59.