

# 5182 铝合金表面硅烷涂层的制备与性能研究

王正曦<sup>1</sup>, 麻彦龙<sup>1,2</sup>, 吴海鹏<sup>1</sup>, 廖益<sup>3</sup>, 林子皓<sup>4</sup>,  
张洪雨<sup>4</sup>, 张毅<sup>4</sup>, 杜棋忠(日本)<sup>4</sup>

(1.重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054;

2.重庆市模具技术重点实验室(重庆理工大学), 重庆 400054;

3.重庆第二师范学院, 重庆 400067; 4.重庆海德世拉索系统(集团)有限公司, 重庆 401120)

**摘要:** 目的 提高 5182 铝合金表面耐蚀性能及其与漆膜的结合力。方法 采用 KH550 硅烷试剂在 5182 铝合金表面制备硅烷涂层, 同时探究不同浸泡时间、溶液 pH 值和固化温度对硅烷涂层结构和性能的影响, 并优化硅烷涂层的制备工艺。采用扫描电子显微技术(SEM)、接触角试验仪和拉曼光谱研究硅烷涂层的结构和成分。采用电化学阻抗谱(EIS)技术评价涂层的耐蚀性能。采用涂层附着力自动划痕仪评价硅烷涂层对有机漆膜结合力的影响。结果 浸泡时间 180 s、溶液 pH 值 11、固化温度 90 °C 为 5182 铝合金表面硅烷涂层的最佳制备工艺, 该工艺条件下制备的硅烷涂层均匀、致密地覆盖于铝合金基体表面, 厚度约为 100 nm。在 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 和 NaOH 水溶液中, 硅烷处理试样的低频阻抗值比未硅烷处理试样高约 2 个数量级, 硅烷处理样品与漆膜的结合力明显优于未经过硅烷处理的试样。结论 采用优化工艺制备的硅烷涂层能改善 5182 铝合金的耐蚀性能。当硅烷涂层作为中间层存在时, 显著提高了有机涂层与合金基体的结合强度。

**关键词:** 5182 铝合金; 硅烷处理; 硅烷膜; 耐蚀性; EIS

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)05-0256-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.039

## Preparation and Properties of Silane Coating on 5182 Aluminum Alloy

WANG Zheng-xi<sup>1</sup>, MA Yan-long<sup>1,2</sup>, WU Hai-peng<sup>1</sup>, LIAO Yi<sup>3</sup>,  
LIN Zi-hao<sup>4</sup>, ZHANG Hong-yu<sup>4</sup>, ZHANG Yi<sup>4</sup>, MORI Kichu (Japan)<sup>4</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2.Chongqing Municipal Key Laboratory for Mould Technology (Chongqing University of Technology), Chongqing 400054, China; 3.Chongqing University of Education, Chongqing 400067 China;

4.Chongqing HI-LEX Cable System Group Co., Ltd, Chongqing 401120, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the corrosion resistance and adhesion strength with coating on 5182 aluminum alloy. Silane coating was prepared on 5182 aluminum alloy with silane agent KH550. Effects of different immersion time, pH and

收稿日期: 2017-11-04; 修订日期: 2018-03-12

Received: 2017-11-04; Revised: 2018-03-12

基金项目: 重庆市基础与前沿研究计划项目(cstc2016jcyjA0490, cstc2017jcyjAX0285); 重庆理工大学研究生创新基金自主项目(YCX2016105)

Fund: Supported by Chongqing Basic and Frontier Research Project(cstc2016jcyjA0490, cstc2017jcyjAX0285); Graduate Student Innovation Fund of Chongqing University of Technology(YCX2016105)

作者简介: 王正曦(1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为合金失效与保护。

Biography: WANG Zheng-xi (1991—), Male, Master, Research focus: alloy failure and protection.

通讯作者: 麻彦龙(1978—), 男, 博士, 教授, 研究方向为轻合金腐蚀与防护。

Corresponding author: MA Yan-long (1978—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of light alloys.

curing temperature on structure and properties of the silane coating were investigated, and then the preparation process of silane coating was optimized. The structure and composition of the silane coating were studied by scanning electron microscopy (SEM), contact angle tester and Raman spectrum. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to evaluate the corrosion performance of the coating. The automatic scratch tester for coating adhesion was applied to evaluate the influence of silane coating on the adhesion strength of organic coating. The optimum preparation process of silane coating on 5182 aluminum alloy was immersion time of 180 s, pH of 11 and curing temperature of 90 °C. The silane coating prepared under such process condition was evenly and densely placed on aluminum alloy substrate and about 100 nm thick. In the  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  and NaOH solution, the low frequency impedance of silane treated sample was about 2 orders of magnitude higher than that of un-treated sample. The adhesion property of the silane treated sample to organic coating was also much better than the un-treated sample. The silane coating prepared by optimized process can improve the corrosion resistance of 5182 aluminum alloy as well as the adhesion strength of organic coating to the alloy substrate when used as intermediate layer.

**KEY WORDS:** 5182 aluminum alloy; silane treatment; silane coating; corrosion resistance; EIS

铝合金具有密度低、强度高、加工性能好等优点,广泛应用于航空、汽车、电子通信和建筑等各个领域。铝合金作为汽车轻量化材料的首选,对提高燃油效率具有重要意义。目前,汽车车身应用最广泛的铝合金为 2xxx(Al-Mg-Cu)、5xxx(Al-Mg)和 6xxx(Al-Mg-Si)等。5182 铝合金具有中等强度且加工性能和焊接性能良好,常作为汽车内衬板和其他形状复杂的部件<sup>[1]</sup>。铝合金表面的自然钝化膜很薄(5~10 nm)且不完整,铝合金构件在服役过程中难以满足腐蚀防护要求。为了提高铝合金构件的使用寿命,工业应用中通常对其进行一系列的表面处理<sup>[2-3]</sup>。阳极氧化工艺是铝合金常用的表面处理工艺<sup>[4]</sup>,阳极氧化工件不仅美观,而且耐蚀性能优异,但存在生产成本低、能耗高等缺点,难以满足工业生产。铬酸盐钝化具有较高的性价比,但由于六价铬有毒,易对环境和人体造成极大危害<sup>[5-6]</sup>。为了响应环境友好的环保理念,研究人员探究了多种化学转化方式,包括磷酸盐转化膜、稀土转化膜、钼酸盐转化膜等<sup>[7-8]</sup>。美国科学家研究发现对铝合金构件进行硅烷处理,在合金表面制备一层硅烷涂层,可有效提高铝合金构件的耐蚀性能。硅烷处理具有过程简单、安全和绿色环保等众多优点,已经应用于铝合金的表面处理领域<sup>[9-11]</sup>。

硅烷处理会在铝合金表面形成一层硅烷涂层。若硅烷涂层作为单独的防护涂层,主要起物理屏障作用,阻止腐蚀性介质与金属基体接触,进而提高基底的耐蚀性。若硅烷涂层作为金属防护涂层的过渡层,薄而致密的硅烷涂层有利于后续涂装处理。一般情况下,选择与有机涂层相匹配的有机官能硅烷会有较好的粘接性和润滑性。有研究表明<sup>[12]</sup>:在铝合金表面进行硅烷处理,可显著提高有机涂层在金属基体表面的附着力,同时提高有机涂层的耐蚀性能。作为硅烷处

理的基本化学试剂——硅烷偶联剂,其成分结构为  $\text{YR}_a\text{-Si-X}_b$ 。X 为烷氧基团,可水解生成硅醇,硅醇与金属表面的羟基形成氢键,经进一步脱水后形成  $\text{—Si—O—M—}$  共价键,也可水解成极性的含硅羟基,硅醇之间相互缩聚,形成  $\text{Si—O—Si}$  网状结构吸附于金属表面与金属反应;Y 是另一种活性基团,如氨基、环氧基等,可与涂料体系中的活性基团反应<sup>[13-14]</sup>。含有功能基团的硅烷不仅可以与基体金属的活性点形成化学键,又可与涂层分子中的活性基团反应,在金属基体和涂层间形成稳定、高能的键合,从而增强涂层与金属基体间的附着力<sup>[15-16]</sup>。Van<sup>[17]</sup>、徐益<sup>[18-19]</sup>等研究了硅烷偶联剂的水解过程,发现经过硅烷偶联剂稀溶液处理后具有较好的附着及防腐蚀效果。由于影响硅烷涂层结构和性能的因素较多(如溶液温度、pH 值以及后续的固化温度和时间等),硅烷涂层的制备参数与结构性能间的关联规律研究得到广泛关注。

本文探究了一种常见的硅烷偶联剂 KH-550 在 5182 铝合金表面的成膜行为及影响因素。采用扫描电子显微技术和拉曼光谱研究了硅烷涂层的结构和成分。采用电化学阻抗谱技术评价不同工艺条件下制备的硅烷涂层的耐蚀性能。采用涂层附着力自动划痕仪评价硅烷涂层对有机漆膜的结合力。研究成果将为开发高性能、低成本和环保型铝合金汽车零部件表面处理技术提供有力的理论参考和技术支撑。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

基体材料为冷轧 5182 铝合金板材,其名义成分如表 1 所示。硅烷试剂为从东莞市鼎海塑胶化工有限公司购买的  $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷( $\gamma$ -APS)。

表 1 5182 铝合金化学成分  
Tab.1 Chemical composition of 5182 aluminum alloy

								wt%
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
≤0.12	≤0.30	≤0.1	0.42	4.7	0.05	0.05	0.04	Bal.

## 1.2 样品制备

采用线切割将 5182 铝合金冷轧板加工成尺寸为 40 mm×80 mm×2 mm 的试样,依次用 200、600、800、1000、1200 号金相砂纸打磨,并机械抛光至镜面,并用去离子水清洗,冷风吹干。随后在 60 ℃、10% (质量分数) 的 NaOH 溶液中进行 5 min 碱蚀处理,后用去离子水清洗,再在 30% (体积分数) 的 HNO<sub>3</sub> 溶液中进行除灰处理,去离子水清洗,冷风吹干备用。

硅烷水解液按  $\gamma$ -APS:乙醇:去离子水体积比 5:40:55 配制。用 50 g/L NaOH 溶液调节硅烷水解液的 pH 值,室温 (25 ℃) 下用磁力搅拌器搅拌硅烷水解液 2 h,即获得硅烷溶液。室温下将试样放入硅烷溶液中浸泡 50~600 s,取出吹干,放入烘箱中固化 40 min,固化温度为 25~130 ℃,取出后在空气中冷却至室温。

经过硅烷化处理的铝合金试样经过静电喷涂有机漆膜,然后在 90 ℃下烘烤 1 h 固化有机漆膜。

## 1.3 结构表征与性能测试

使用 Zeiss Sigma HD 场发射扫描电镜 (配有 Oxford EDX 能谱分析附件) 分析表征硅烷涂层表面及横截面的微观形貌,采用 Leica UC7 超薄切片仪制备硅烷涂层截面。对硅烷处理前后的铝合金表面进行激光拉曼光谱测试,扫描范围为 3000~280 cm<sup>-1</sup>,激光波长为 532 nm,功率为 8 mW。使用 Drop Meter A-100P 型号的视频光学接触角/表面张力测量仪测量硅烷涂层接触角,溶液为去离子水,小液滴平均体积为 2~3  $\mu$ m,以三次测量的平均值为最终接触角值。使用 WS-2006 涂层附着力自动划痕仪测定有机漆膜的临界载荷,具体参数如下:加载速率 70 N/min,试验载荷 70 N,划痕速度 10 mm/min,划痕长度 10 mm。结合 Leica 体式显微镜观察涂层的划痕形貌,并定性评价有机漆膜与基体涂层的结合力。

使用 Gamery Interface1000 电化学工作站进行电化学测试,采用经典的三电极体系,工作电极为铝合金试样,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,电化学阻抗谱测试在 0.025 mol/L Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O+0.05 mol/L NaOH 混合电解液<sup>[20]</sup>中进行。采用腐蚀性低的硼酸盐而不是常规的 NaCl 溶液作为电化学阻抗谱测试的电解液,是因为这样可以避免 Cl<sup>-</sup>等腐蚀性离子在实验过程中对涂层的破坏,进而更加真实地反映涂层结构。频率范围为 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz,交流正弦波振幅为 10 mV,测试温度为室温 (~25 ℃)。电化学阻抗谱测试前进

行 1 h 开路电位 (OCP) 测试,以使体系保持稳定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅烷处理工艺探索

Andreatta<sup>[21]</sup>研究发现,金属在硅烷试剂浸泡过程中开路电位 (OCP) 的变化可作为金属表面化学转膜沉积过程的显示。为此,实验首先在 pH=13 的硅烷溶液中测得样品的开路电位,如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在浸泡初期 (0~50 s), OCP 值从 -1.47 V 急剧下降到 -1.65 V,随着浸泡时间的延长 (50~900 s), OCP 值缓慢上升,然后达到稳定 (-1.56 V)。为研究硅烷涂层在 5182 铝合金表面的形成过程,根据图 1 为硅烷涂层形成过程中样品 OCP 值的变化规律,选定 50、180、300、600 s 四个浸泡时间作为 5182 铝合金表面硅烷涂层的制备时间。开路电位-时间曲

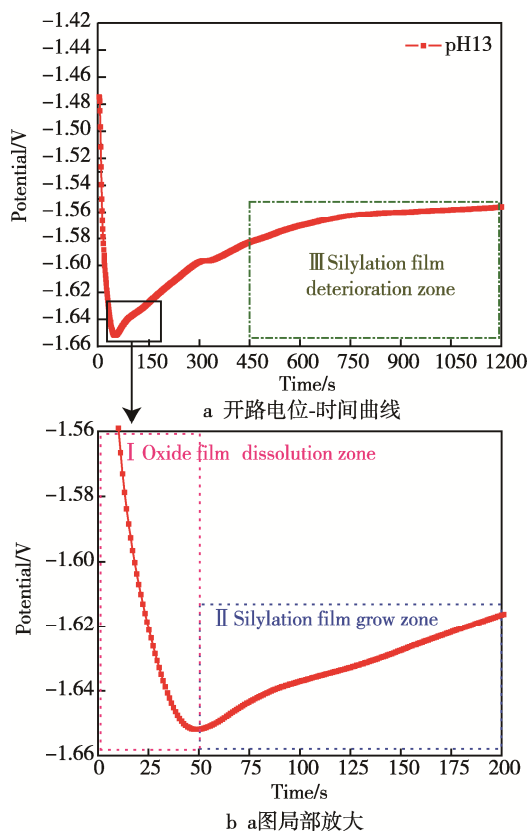


图 1 5182 铝合金在硅烷溶液中浸泡时的开路电位随时间的变化曲线

Fig.1 OCP-time response curve of 5182 aluminum alloy immersed in silane solution: (a) OCP-time response curve, (b) Fig.a partial enlargement

线反映出硅烷涂层形成的三个阶段: 自然氧化膜溶解、硅烷涂层形成和硅烷涂层破坏。

图 2 为 5182 铝合金试样在 pH=13 的硅烷溶液中浸泡 50、180、300、600 s 后的表面扫描电镜照片。浸泡 50 s 后 (图 2a), 样品表面已经形成一层硅烷涂层, 但涂层并不完整, 其上分布有数量众多的纳米小孔, 这可能是由于浸泡时间较短, 硅烷涂层尚未完全覆盖合金表面。当浸泡时间延长至 180 s 后 (图 2b),

样品表面硅烷涂层平整光滑, 通过成分分析以及涂层截面形貌观察可知, 在样品表面形成了均匀连续的硅烷涂层。当继续延长浸泡时间至 300 s 和 600 s 时, 发现虽然在样品表面形成了一层较厚的硅烷涂层, 但涂层存在严重的龟裂和脱落现象 (图 2c 和 2d)。电化学阻抗谱分析进一步表明 (图 3), 在上述四种浸泡时间条件下, 浸泡 180 s 后获得的硅烷涂层的阻抗值最大 (Nyquist 曲线中的容抗弧半径最大)。

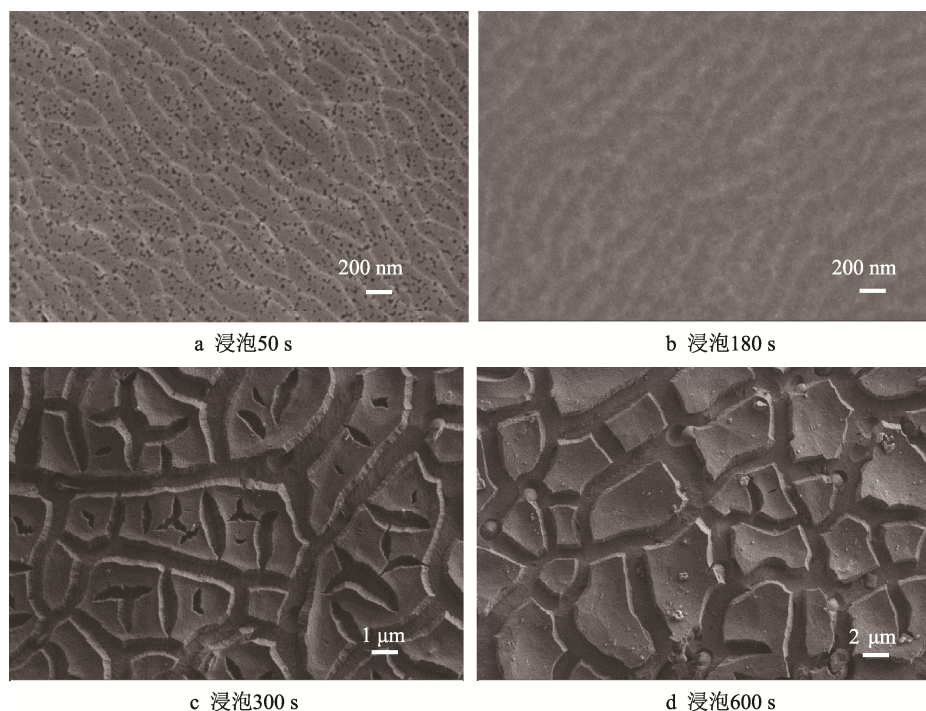


图 2 5182 铝合金浸泡不同时间后表面硅烷涂层 SEM 照片

Fig.2 SEM micrographs of silane coatings on aluminum alloy after different immersion time

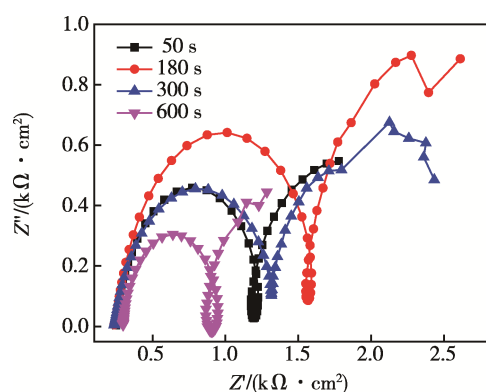
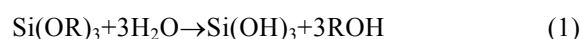


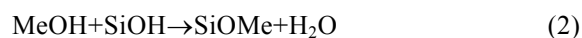
图 3 不同浸泡时间的硅烷处理 5182 铝合金的 Nyquist 曲线  
Fig.3 EIS-Nyquist curves of silane treated 5182 aluminum alloy after different immersion time

在确定了最佳浸泡时间 (180 s) 后, 进一步研究不同溶液 pH 值对硅烷涂层性能的影响。pH 值对硅烷溶液及硅烷膜性能的影响可以从以下的化学反应中得以说明。硅烷偶联剂 ( $\gamma$ -APS) 在乙醇与水溶液中的反应包括以下三个步骤。

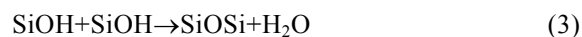
硅烷水解<sup>[22]</sup>:



生成的硅醇与金属表面的羟基发生脱水缩合反应形成共价键<sup>[23]</sup>:



硅烷水解生成的硅醇和硅醇发生缩合形成硅氧烷:



由于反应 (2) 和 (3) 同时进行, 存在竞争关系, pH 值主要通过影响硅烷溶液的水解与缩合反应的速率来影响硅烷溶液及硅烷膜的性能。 $\text{OH}^-$ 对硅烷的水解和缩合有促进作用, 过高或者过低的 pH 值将促进缩合反应的发生, 使得溶液在硅烷烷氧基团完全水解前过早凝胶<sup>[24]</sup>。因此硅烷偶联剂 ( $\gamma$ -APS) 处理应在一定范围的 pH 下进行。图 4 为 5182 铝合金在不同 pH 值的硅烷溶液中浸泡 180 s 后的电化学阻抗谱。从图 4 看出, pH=10 时, 硅烷膜的容抗弧半径最小, 其耐蚀性能最差。事实上当 pH=10 时, 硅醇与合金表面的缩合反应不明显 (观察到的气泡很少)。随着 pH 值增加, 有利于硅烷的水解与缩合, pH=11 时, 容抗弧半径显著增大。然而, 当 pH 值继续增加至 12 和



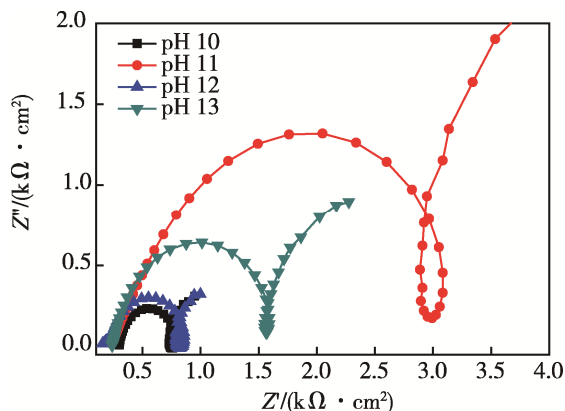


图4 不同 pH 值硅烷溶液中制备的 5182 铝合金样品的 Nyquist 曲线

Fig.4 EIS-Nyquist curves of 5182 aluminum alloy samples prepared in silane solution with different pH

13 时, 硅醇与硅醇缩合形成硅氧烷优先于硅醇与金属表面的羟基脱水缩合反应, 导致硅烷膜的完整性降低, 其电化学阻抗谱的容抗弧半径减小。因此, 本文选择 pH=11 作为制备硅烷涂层的最佳 pH 值。

图 5 比较了浸泡时间为 180 s、pH=11 时, 固化温度 (25、90、110、130 °C) 对硅烷涂层耐蚀性能的影响。硅烷膜的固化温度应该控制在一定的范围之内 (80~200 °C) [25], 不宜过低或过高。固化温度过低, 硅醇与金属基体表面羟基的脱水缩合不完全, 不能形成致密的网状结构, 耐蚀性能降低; 固化温度过高会破坏硅烷膜的交联状态, 同样降低硅烷膜的耐蚀性能。从图 5 可以看出, 固化温度为 90 °C 时, 制备的硅烷涂层电化学阻抗谱的容抗弧半径最大, 因此确定 90 °C 为最佳固化温度。

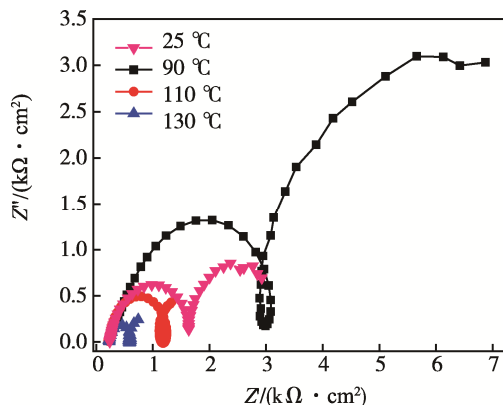


图5 不同固化温度的硅烷处理 5182 铝合金的交流阻抗-Nyquist 曲线

Fig.5 EIS-Nyquist curves of silane treated 5182 aluminum alloy cured at different temperature

## 2.2 最佳工艺条件下硅烷涂层结构分析

### 2.2.1 硅烷涂层结构及物相分析

5182 铝合金基体硅烷化处理前后的 Raman 光谱

分析结果如图 6 所示, 硅烷处理样品上出现的两个吸收峰表明, 硅烷处理后, 样品表面化学结构发生了显著变化。图中  $280\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{—Si—O—Al}$  键的吸收峰 [26], 这是由于 KH550 偶联剂的烷氧基团与空气中的水和基材表面吸附的水发生水解后, 生成的  $\text{—OH}$  与金属基体表面上存在的  $\text{Al—O}$  键发生化学作用, 生成  $\text{—Si—O—Al}$  键。图中  $2874\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{—CH}$  的伸缩振动吸收峰 [27], 这与 Arkles 的研究结果一致 [28]。硅烷涂层的 EDS 分析结果 (图 7) 表明, 硅烷膜的主要化学成分为 C、O 和 Si 元素, Al 元素主要来自基体, 进一步确定在铝合金表面生成了一层硅烷涂层。

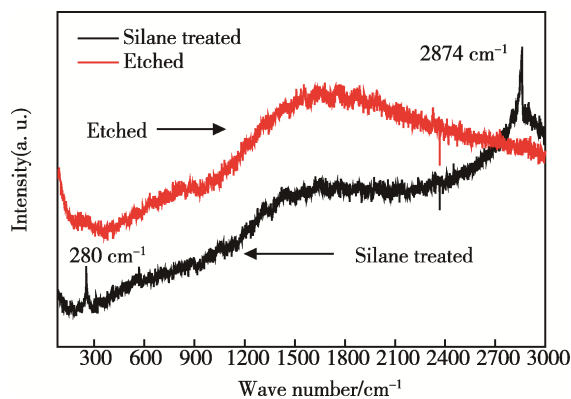


图6 碱蚀及硅烷处理的 5182 铝合金的拉曼光谱

Fig.6 Raman spectra of etched and silane treated 5182 aluminum alloy

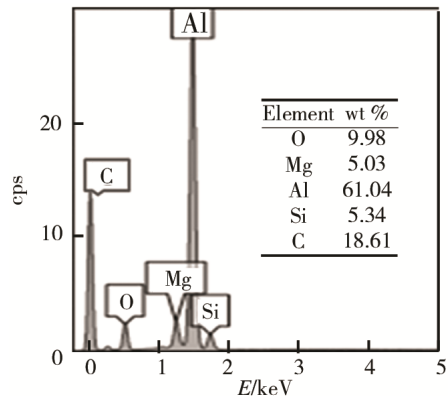


图7 硅烷处理的 5182 铝合金表面 EDS 能谱分析

Fig.7 EDS spectrum of silane treated 5182 aluminum alloy surface

### 2.2.2 微观形貌分析

图 8a 是 5182 铝合金在 pH 为 11 的硅烷溶液中浸泡 180 s, 并在 90 °C 下固化 1 h 后的扫描电镜照片。对硅烷处理后的合金表面局部位置进行放大观察, 可以观察到硅烷涂层均匀、致密地覆盖在铝合金表面 (图 8b)。图 8c 为硅烷涂层截面形貌, 可见涂层连续、平整, 均匀地覆盖于基体表面, 涂层厚度约 100 nm。

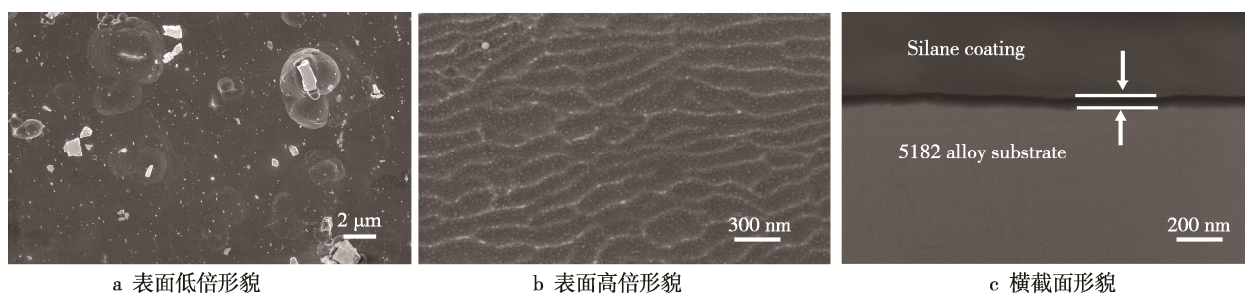


图 8 硅烷处理后 5182 铝合金的扫描电镜照片

Fig.8 SEM micrographs of 5182 aluminum alloy surface after silane treatment: (a) Morphology at low power; (b) Morphology at high power; (c) Morphology of cross section

## 2.3 最佳工艺条件下硅烷涂层的性能表征

### 2.3.1 耐蚀性能

从图 9 硅烷处理前后的 5182 铝合金在硼酸钠溶液中的开路电位可以看出,随着浸泡时间的延长,硅烷处理样品的开路电位逐渐降低,并逐步稳定在 $-1.0$  V,而未经硅烷处理的样品的开路电位略有上升,最终稳定在 $-1.4$  V。很显然,硅烷处理提高了合金的开路电位,降低了其腐蚀的热力学倾向。此外,从开路电位随时间的变化规律来看,硅烷涂层对电解液的渗透过程有明显的阻滞作用。图 10a 为 5182 铝合金硅烷处理前后在硼酸钠溶液中的 Nyquist 图,可见当铝合金表面存在硅烷涂层时,其电极界面的电阻约为( $2986 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ),明显高于未经硅烷处理的样品( $450 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )。因此,铝合金表面经过硅烷处理后,其耐蚀性能明显提高。图 10b 是 5182 铝合金硅烷处理前后在硼酸钠溶液中的 Bode 图。从频率与相位角曲线出现的峰值可知,硅烷处理前后,合金的频率范围出现两个时间常数,反映出薄膜的特征。文献[29]表明,低频阻抗值可以表征腐蚀介质在膜层孔隙的扩散难易程度,若数值大,则说明腐蚀介质不易在膜层孔隙中扩散,能很好地抑制金属腐蚀的发生和扩展。高频阻抗值可以表征膜层的致密性,其数值越大,说明该

膜的致密性越好。由图 10b 可知,硅烷处理试样的低频阻抗值比碱蚀试样高约 2 个数量级,这说明硅烷涂层对腐蚀介质有较强的阻碍作用。硅烷涂层在高频区域的阻抗值高于合金母材 2 个数量级,说明硅烷膜的致密性、疏水性好。硅烷涂层的相位角在高频区较基材的幅度大,高频相位角峰值大且宽,说明膜层相当于一个电阻值大、电容值小的隔绝层,表明硅烷涂层能抑制基体表面与腐蚀介质之间的双电层放电过程,阻碍腐蚀介质对界面层的侵入,对铝合金起到保护作用。

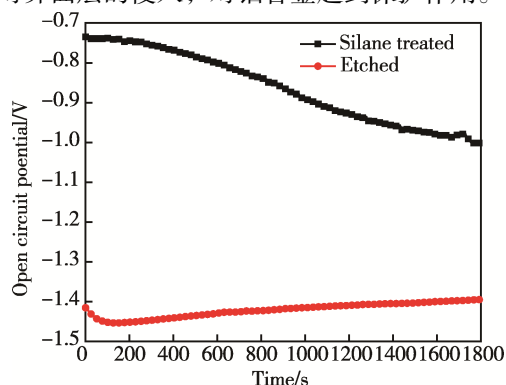


图 9 5182 铝合金硅烷处理前后在硼酸钠溶液中的开路电位-时间曲线

Fig.9 Open circuit potential-time response curve of 5182 aluminum alloy in  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  solution before and after silane treatment

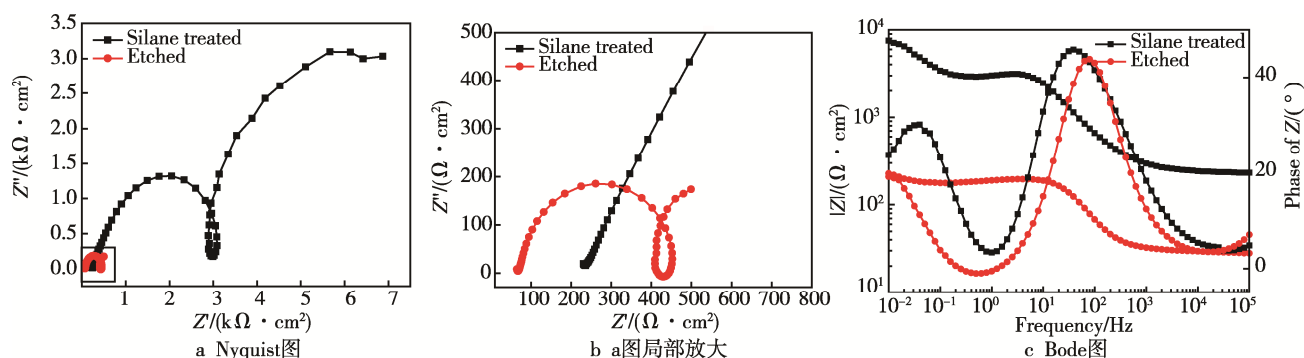


图 10 5182 铝合金硅烷处理前后在硼酸钠溶液中的电化学阻抗谱

Fig.10 Electrochemical impedance spectrometry of 5182 aluminum alloy in  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  solution before and after silane treatment: (a) Nyquist; (b) Fig.a partial enlargement; (c) Bode

图 11 是碱蚀样品和硅烷处理样品的等效拟合电路,拟合过程中用常相位角元件取代电容元件。其中  $R_s$  代表溶液电阻,  $R_t$  表示电荷转移电阻,  $L$  为感抗,高频段容抗弧对应的是基体与溶液构成的双电层结构并由  $R_t$  反映。 $R_t$  和  $CPE_{dl}$  分别表示双电层电阻和双电层电容,是低频区的容抗时间常数,表示铝合金表面的传荷过程<sup>[30]</sup>。 $R_{po}$  和  $CPE_c$  分别表示硅烷膜的电阻和电容,是高频区的容抗时间常数,表示硅烷膜对腐蚀介质的隔离。表 2 为硅烷处理前后样品在硼酸钠溶液中的拟合数据。由表 2 可看出,硅烷处理后铝合金试样的  $CPE_{dl}$  较碱蚀试样减少了约 2 个数量级,这是因为在铝合金表面形成了一层介电常数较小的硅烷膜。硅烷处理后,铝合金电极表面的反应电阻  $R_t$  增加了一个数量级,这说明硅烷膜对硼酸钠溶液的渗透有明显的抑制作用。

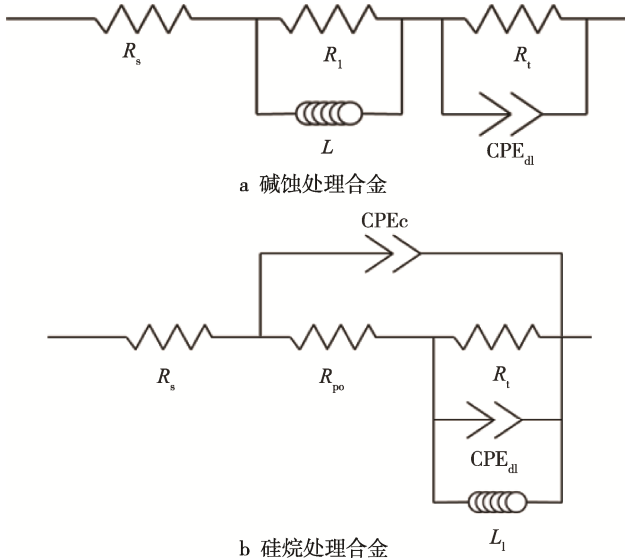


图 11 硅烷处理前后的 EIS 等效电路

Fig.11 Equivalent electrical circuits for EIS spectra of: (a) etched alloy; (b) silane treated alloy

表 2 硅烷处理前后 5182 铝合金的 EIS 拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of EIS spectra for 5182 aluminum alloy before and after silane treatment

Samples	$CPE_{dl}/$ ( $\mu F \cdot cm^{-2}$ )	$R_t/$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$CPE_c/$ ( $\mu F \cdot cm^{-2}$ )	$R_{po}/$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )
Etched	$2.084 \times 10^{-5}$	406.77		
Silane treated	$2.956 \times 10^{-7}$	1443.615	$1.488 \times 10^{-5}$	2560.67

### 2.3.2 表面接触角及附着力

在硅烷处理前后的试样上测量水接触角  $\theta$ , 通过杨氏方程  $W_A = \gamma(1 + \cos \theta)$  计算了粘附功  $W_A$  ( $\gamma$  是水的表面张力,  $\gamma = 72.8 \text{ mJ/cm}^2$ )<sup>[31]</sup>。图 12 比较了硅烷处理前后铝合金表面水滴状态以及表面接触角数值。经碱蚀处理后, 5182 铝合金表面的接触角和粘附功分别为  $21.7^\circ$  和  $140.4 \text{ mJ}$ , 亲水性较好, 这是因为碱蚀处理增加了铝合金基体表面的亲水性羟基。经硅烷

处理后, 铝合金表面的接触角增大到  $93.6^\circ$ , 粘附功减小至  $68.2 \text{ mJ}$ , 属于疏水性表面。因此, 经硅烷处理后的铝合金表面具有疏水性, 进而能够有效阻止腐蚀性介质的侵入。

图 13 是划痕试验后使用体视显微镜拍摄的划痕形貌照片。对于硅烷处理的样品 (图 13a), 在划痕末端合金裸露, 涂层与基体剥离; 对于未经硅烷处理的试样 (图 13b), 在划痕中间位置合金裸露, 涂层与基体剥离。划痕实验过程中, 以出现涂层剥落的最小载荷为临界载荷, 涂层失效前的划痕长度与划痕总长度的比值乘以试验载荷, 即为漆膜与基体的临界载荷<sup>[32]</sup>。在相同载荷条件下, 硅烷处理试样在划痕仪测试后, 漆膜失效位置到划痕起点的长度为  $9.5 \text{ mm}$ , 约为碱蚀试样的 2 倍, 因此硅烷处理试样的临界载荷约为碱蚀样品的 2 倍, 表明硅烷处理提高了有机漆膜与基体的结合强度。

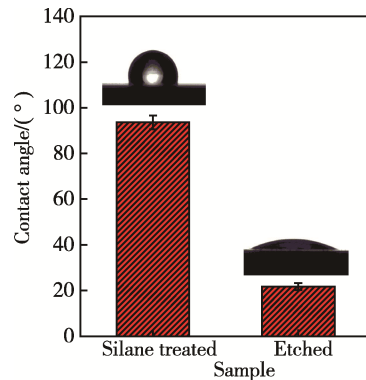


图 12 5182 铝合金硅烷处理前后的表面接触角  
Fig.12 Surface contact angle of 5182 aluminum alloy before and after aluminum alloy

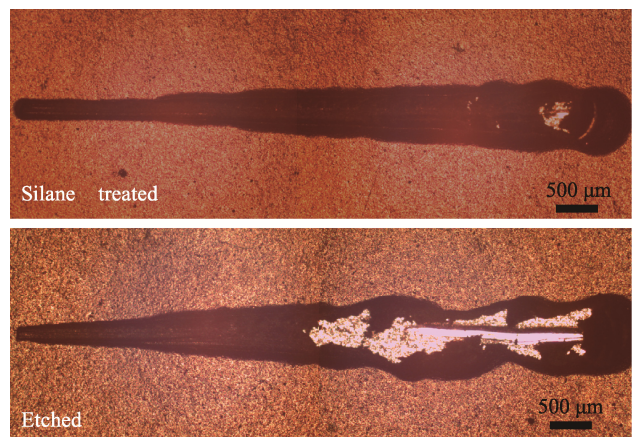


图 13 不同预处理的 5182 铝合金上有机漆膜划痕实验后的光学照片

Fig.13 Optical micrographs of 5182 aluminum alloy with different pretreatment after organic coating scratch test

## 3 结论

1) 5182 铝合金在 pH 值为 11 的  $\gamma$ -APS 溶液中浸



泡 180 s, 并在 90 °C 固化 40 min, 表面可在形成一层致密、均匀且厚度为 100 nm 的硅烷涂层。

2) 在硼酸钠溶液中的开路电位和电化学阻抗谱进一步表明, 硅烷涂层致密、完整, 对电解液的渗透过程有明显的阻滞作用, 可显著改善合金的耐蚀性能。

3) 5182 铝合金经硅烷处理后, 表面接触角增大, 疏水性增加, 可有效阻止腐蚀性介质的侵入。同时硅烷膜作为中间层, 增加了有机漆膜与铝合金的结合力。

#### 参考文献:

- [1] SCHULZ P, BERNEDER J, UFFELMANN D, et al. Advanced 5xxx-, 6xxx- and 7xxx- Aluminium Alloys for Applications in Automotive and Consumer Electronics[J]. *Materials Science*, 2011, 67: 451-454.
- [2] 王会阳, 安云岐, 李承宇, 等. 稀土在铝和铝合金中应用的研究及进展[J]. *稀土*, 2012, 33(1): 74-80.  
WANG H Y, AN Y Q, LI C Y, et al. The Research Progress of Rare Earth Application in Aluminum and Aluminum Alloys[J]. *Chinese Rare Earths*, 2012, 33(1): 74-80.
- [3] MA Y, CHEN X, ZHOU X, et al. Microstructural Origin of Localized Corrosion in Anodized AA2099-T8 Aluminium-Lithium Alloy[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2016, 48(8): 739-744.
- [4] CHUNG C K, TSAI C H, HSU C R, et al. Impurity and Temperature Enhanced Growth Behaviour of Anodic Aluminium Oxide from AA5052 Al-Mg Alloy Using Hybrid Pulse Anodization at Room Temperature[J]. *Corrosion Science*, 2017, 125 (15): 40-47.
- [5] WANKHEDE R G, MOREY S, KHANNA A S, et al. Development of Water-repellent Organic-Inorganic Hybrid Sol-Gel Coatings on Aluminum Using Short Chain Perfluoro Polymer Emulsion [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 1051-1059.
- [6] ESHAGHI A M, ESHAGHI A K. Effect of Chromate Conversion Coatings on the Adhesion and Corrosion Resistance of Painted 5083 Aluminum Alloy[J]. *Materials Science*, 2012, 48(2): 171-175.
- [7] 张琳琳, 邵丽, 冯超阳, 等. UV 固化有机硅在不同材料中的应用[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(4): 4-5.  
ZHANG L L, SHAO L, FENG C Y, et al. The Application of UV-Curing Polysiloxane in the All Kinds of Materials[J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(4): 4-5.
- [8] 周游, 姚颖悟, 吴锋, 等. AZ31 镁合金钼酸盐转化膜制备及性能研究[J]. *电镀与精饰*, 2013, 35(7): 38-40.  
ZHOU Y, YAO Y W, WU F, et al. Preparation and Properties of Molybdate Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloy[J]. *Plating and Finishing*, 2013, 35(7): 38-40.
- [9] CALABRESE L, BONACCORS L, CAPRI A, et al. Electrochemical Behavior of Hydrophobic Silane-Zeolite Coatings for Corrosion Protection of Zluminum Substrate[J]. *Journal of Coatings Technology & Research*, 2014, 11(6): 883-898.
- [10] XUE B, YU M, LIU J, et al. Corrosion Protective Properties of Silane Functionalized Graphene Oxide Film on AA2024-T3 Aluminum Alloy[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(13): C798-C806.
- [11] IRIBARREN-MATEOS J I, BUI-CORRAL I, VIVAN-COS-CALVET J, et al. Silane and Epoxy Coatings: A Bi-layer System to Protect AA2024 Alloy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 81: 47-57.
- [12] 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.  
XIE G X, QIU D J, LI C Y, et al. Influence of a Silane Coupling Agent on Adhesion of Epoxy Coating[J]. *Materials Protection*, 2008, 41(3): 22-24.
- [13] ZAND B N, MANDAVIAN M. Corrosion and Adhesion Study of Polyurethane Coating on Silane Pretreated Aluminum[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203(12): 1677-1681.
- [14] SATHYANARAYANAM N, YASEEN M. Role of Promoters in Improving Adhesions of Organic Coatings to a Substrate [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1995, 26: 275-313.
- [15] 张倩, 左禹, 唐丰明. 表面硅烷预处理/环氧镁铝复合涂层体系对铝合金的保护性能[J]. *化工学报*, 2014, 65(10): 4049-4055.  
ZHANG Q, ZUO Y, TANG Y M. Protection Performance of Silane Pretreatment/Mg-Al Rich Epoxy Coating for Aluminum Alloy[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2014, 65(10): 4049-4055.
- [16] ZAND B N, MAHDAVIAN M. Corrosion and Adhesion Study of Polyurethane Coating on Silane Pretreated Aluminum [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(12): 1677-1681.
- [17] VANOOIJ W J, CHILD J. Protecting Mmetals with Silane Coupling Agents[J]. *Chem Tech*, 1998, 28: 26-38.
- [18] 徐溢, 王楠, 张小凤, 等. 直接用作金属表面新型防护涂层的硅烷偶联剂水解效果分析[J]. *腐蚀与防护*, 2000, 21(4): 157-159.  
XU Y, WANG N, ZHANG X F, et al. Analysis of Silane Hydrolysis Reaction for New Corrosion Resistant Conating on Metallic Surface[J]. *Corrosion and Protection*, 2000, 21(4): 157-159.
- [19] 徐溢, 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: 自然科学版*, 2002, 25(10): 72-74.  
XU Y, TANG S Y, TENG Y, et al. Hydrolysis and Condensation of Silane Agent for Metallic Surface Treatment[J]. *Journal of Chongqing University (Nature Science Edition)*, 2002, 25(10): 72-74.
- [20] HILL M A, BUTT D P, LILLARD R S. The Passivity



- and Breakdown of Beryllium in Aqueous Solutions [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(145): 2799-2805.
- [21] ANDREATTA F, TURCO A, GRAEVE I D, et al. SKPFM and SEM Study of the Deposition Mechanism of Zr/Ti Based Pre-treatment on AA6016 Aluminum Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(18): 7668-7685.
- [22] 雷越, 汤宏伟, 张圣麟. 6061 铝合金上硅烷膜的制备与性能[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(1): 64-68.  
LEI Y, TANG H W, ZHANG S L. Preparation and Properties of Silane Film on 6061 Aluminium Alloy Surface[J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(1): 64-68.
- [23] 张小琴. 铝合金硅烷化表面处理技术现状[J]. 材料研究与应用, 2011, 5(3): 177-180.  
ZHANG X Q. Silane Treatment Technology on Aluminum Surface[J]. Materials Research and Application, 2011, 5(3): 177-180.
- [24] 吴超云, 张津. 金属表面硅烷保护膜层的研究进展[J]. 表面技术, 2009, 38(6): 79-82.  
WU C Y, ZHANG J. Research Progress of Silane Protective Films on Metals[J]. Surface Technology, 2009, 28(6): 79-82.
- [25] FRANQUET A, LAET J D, 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.
- [26] 石阳阳, 程广贵, 张忠强, 等. 铝合金表面抗腐蚀薄膜的制备及性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(4): 952-956.
- SHI Y Y, CHENG G G, ZHANG Z Q. Preparation and Properties of Anti-corrosion Film on Surface of Aluminum Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(4): 952-956.
- [27] ARKLES B. Tailoring Surface with Silanes[J]. Chemical Technology, 1977(7): 766.
- [28] 赵衍涛, 刘敬春, 赵永武, 等. 40Cr 钢表面硅烷膜的制备及其耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2016, 49(6): 9-12.  
ZHAO Y T, LIU J C, ZHAO Y W, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Silane Film on 40Cr Steel Surface [J]. Material Protection, 2016, 49(6): 9-12.
- [29] 贾睿程. 铝合金 AA2024, AA6061 和 AA7075 电化学腐蚀行为[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2012.  
JIA R C. Electrochemical Corrosion Behavior of Aluminum Alloys AA2024, AA6061, AA7075 [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2012.
- [30] GOLRU S S, ATTAR M M, RAMEZANZADEH B. Effects of Surface Treatment of Aluminium Alloy 1050 on the Adhesion and Anticorrosion Properties of the Epoxy Coating[J]. Applied Surface Science, 2015, 345: 360-368.
- [31] 丁旺, 钱闯, 陈耀东, 等. 涂层与基体间结合力的检测与评定方法[J]. 现代车用动力, 2014(4): 55-58.  
DING W, QIAN C, CHEN Y D. Methods of Measurement and Evaluation of Adhesion Force between Film and Base Body[J]. Modern Vehicle Power, 2014(4): 55-58.