

铝合金表面硅烷处理后腐蚀性能的研究

Corrosion Behavior of Al1100 Aluminum Alloy Surface after the Silane Treatment

陆 峰 (北京航空材料研究院, 北京 100095)

W. J. van Ooij (辛辛那提大学材料科学与工程系)

LU Feng (Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

W. J. van Ooij (Department of Materials Science and Engineering, University of Cincinnati)

[摘要] 硅烷预处理对环境无污染, 有望代替现有的铬酸盐处理, 六价铬由于有毒, 其使用及排放已受到严格的控制。使用腐蚀测量技术(直流极化、盐雾试验、浸泡试验等)研究BTSE硅烷处理溶液的防护性能, 研究表明: BTSE硅烷预处理对Al1100铝合金抗腐蚀性能有明显改善。

[关键词] 铝合金; 硅烷处理; 腐蚀

[中图分类号] TG178 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381(1999)08-0018-03

Abstract: Silane pretreatments were investigated as environmentally friendly replacements for the existing chromating processes. The use and disposal of chromium and chromium compounds have received much attention because of the toxicity of chromium. In order to compare the corrosion protection properties of BTSE silanes solution, using corrosion measurement techniques (DC polarization, SST and Immersion test etc.), BTSE silane pretreatment displayed better corrosion protection for Al1100 aluminum alloy.

Key words: aluminum alloy; silane pretreatment; corrosion

铝合金表面防护常常使用铬酸盐处理工艺。但是六价铬有很强的毒性, 环境污染严重, 对人体有一定影响, 其应用已逐渐受到严格的限制。近年来, 各国政府对环境保护极为重视, 许多研究部门一直在寻找对环境无污染、对人体无危害的替代品, 其中硅烷具有独特的结构和性能, 对环境及人体健康无损害, 已受到许多研究者的关注^[1~5]。

硅烷可与基底铝合金形成极强的 Me-O-Si 键, 而硅烷的有机部分又可与表面聚合物涂层系统形成化学键结合, 硅氧烷键的形成可大大提高表面聚合物涂层与基底铝合金的结合力^[4], 从而提高铝合金抗腐蚀能力。硅烷对金属表面的处理工艺包括表面清洗方法、溶剂的选择、硅烷使用浓度、水解时间、浸入时间以及后处理方法, Van Ooij 研究组^[1~4]对这些因素进行了大量的研究, 申请了多项专利^[6~8]。

本研究使用BTSE硅烷处理剂, 将其水解并配成相应的溶液, 然后将Al1100铝合金浸入硅烷溶液中一定时间, 处理后的表面喷涂聚氨酯涂层, 通过电化学测试技术、盐雾试验、浸入腐蚀试验等, 研究BTSE硅烷处理剂对Al1100铝合金的防护效果。

1 试验方法

1.1 硅烷种类及使用条件

硅烷作为预处理剂来提高铝合金与表面聚合物涂层的结合力, 本研究使用的硅烷为BTSE, 经水解后配成溶液^[2]。

所使用的BTSE为1,2-bis (triethoxysilyl) ethane的英文缩写, 其分子式为 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。

将BTSE水解后, 配成使用浓度为2%BTSE和5%BTSE溶液, pH值控制在4~5, 室温下使用。

硅烷处理可采用下面几种方法:

(1) 溶液浸涂;

(2) 喷涂;

(3) 刷涂。

本文中 Al1100 铝合金采用溶液浸涂方法处理。

使用的 Al1100 合金成分如表 1 所示。试样表面不抛光, 在 60 °C 下用碱液彻底清洗, 试样浸入硅烷溶液中 60s, 然后用氮气吹干表面残留的硅烷溶液。

表 1 Al1100 合金化学成分 (wt%)

Table 1 Chemical composition limits of Al1100 alloy (wt %)

成分	Si+ Fe	Cu	Mn	Zn	其他	Al
含量	0.95	0.05~0.20	0.05	0.10	0.15	余量

Al1100 铝合金表面处理分为:

试样 A: Al1100 铝合金浸入 5% BTSE 溶液 60s, 氮气吹干后加热到 120 °C, 保温 30min, 再浸入 5% BTSE 60s, 氮气吹干后再加热到 120 °C, 保温 30min^[2,4]。

试样 B: Al1100 铝合金空白未处理试样。

试样 C: Al1100 铝合金浸入 2% BTSE 溶液 60s, 氮气吹干, 表面再喷涂 $50 \pm 5\mu\text{m}$ 聚氨酯涂层。

试样 D: Al1100 铝合金空白未处理表面, 表面直接喷涂 $50 \pm 5\mu\text{m}$ 聚氨酯涂层。

1.2 电化学腐蚀测量

如果试样表面存在涂层, 则不能对试样采用直流腐蚀电化学测试技术, 因为涂层不导通, 应该使用交流阻抗测量技术。

交流阻抗测量 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) 技术用来研究涂层与腐蚀介质之间界面的特点, 比较涂层下铝合金的腐蚀速率^[8]。实验装置采用 Gamry 公司 CMS300 电化学阻抗测量系统。电化学极化腐蚀是用来测量无涂层条件下裸露的 Al1100 铝合金基体的腐蚀速率的, 本实验使用 Gamry 公司 CMS100 腐蚀测量系统。

1.3 盐雾试验

盐雾试验采用 ASTM B117 试验方法, 在聚氨酯涂层表面划有 100mm 长露出 Al1100 铝合金基底的划痕, 盐雾试验后用毛刷及橡皮去除腐蚀产物及凸起的聚氨酯涂层, 间隔 10mm 左右测量划痕的宽度, 确定表面处理对涂层结合力的影响。

1.4 浸泡试验

由于硅烷分子结构的特点, 研究硅烷表面处理后 Al1100 铝合金表面本身的腐蚀性能。将试样 A 和试样 B 二组试样分别浸入 3% NaCl 溶液浸泡, 一定时间后检查 Al1100 合金表面腐蚀情况。

2 实验结果与讨论

2.1 电化学测量结果

将试样 A 和试样 B 分别在 3% NaCl 溶液 pH= 7 和 pH= 11 的腐蚀介质中进行电化学测量, 电化学极化测量结果见表 2。

表 2 电化学极化测量结果

Table 2 Results of electrochemical polarization test

试样	溶液	腐蚀电位/ mV	腐蚀电流/ A/cm ²	极化阻力/ Ohm cm ²	腐蚀速率/ mm/a
B	pH= 7	- 705.4	1.2×10^{-5}	3.7×10^3	0.135
B	pH= 11	- 1450.0	2.7×10^{-3}	2.7×10^2	29.8
A	pH= 7	- 689.7	9.9×10^{-8}	1.3×10^5	0.001
A	pH= 11	- 1430.0	2.8×10^{-4}	6.3×10^2	3.09

经硅烷处理后的 Al1100 铝合金表面抗腐蚀性能大幅度提高, 在中性介质的 3% NaCl 溶液中, 腐蚀速率下降 130 倍, 在 pH= 11 的 3% NaCl 溶液中, 腐蚀速率也下降了近 9/ 10。由于 BTSE 硅烷的特殊结构, 硅烷与铝合金表面形成非常强的化学键 Me (金属)-O-Si-, 使得 Al1100 铝合金表面活性大为下降, 阻止了铝合金变为离子向腐蚀介质 3% NaCl 溶液的进一步溶解。

将试样 C 和试样 D 分别浸入 pH= 7 或 pH= 11 的 3% NaCl 溶液中 14 天, 应用电化学交流阻抗技术, 测量极化阻力 R_p , R_p 值越大, 表明涂层系统的抗蚀性越好, 试验结果见表 3。

表 3 浸泡 14 天后聚氨酯涂层交流阻抗测量结果

Table 3 EIS results of polyurethane coating in 3% NaCl (14d)

种类 3% NaCl 溶液	试样 C pH= 7	试样 D pH= 7	试样 C pH= 11	试样 D pH= 11
极化阻力 R_p / Ohmcm ²	4.5×10^9	4.0×10^9	1.5×10^4	8.5×10^3

从表 3 可以看出, Al1100 铝合金表面经 2% BTSE, pH= 4~5 的溶液处理后, 其与表面聚氨酯涂层的结合力显著改善, 极化阻力 R_p 值均有明显增加。因为 BTSE 硅烷的有机部分能与涂层有很好的亲合力, BTSE 硅烷的结构能在 Al1100 铝合金和聚氨酯涂层界面之间起到

一个桥梁作用。

根据表 2 和 3 的试验结果, 在中性介质 pH= 7 的 3 % NaCl 溶液中, 裸露的 Al1100 铝合金及涂层防护后的 Al1100 铝合金有较好的耐蚀性, 但当 pH 值增加到 11 后, 3% NaCl 溶液腐蚀性能增强, Al100 铝合金在这样的腐蚀环境条件下腐蚀速率加快, 但从试验结果来看, 经硅烷环处理后的 Al100 铝合金表面抗蚀性能有明显改善, 这表明 BTSE 硅烷处理是一种有效的表面预处理剂。

2.2 盐雾试验

盐雾试验的试样为试样 C 和试样 D, 所有这些试样表面均喷涂 $50 \pm 5\mu\text{m}$ 的聚氨酯涂层, 试验时间为 14 天, 清除腐蚀产物后, 检查并测量划痕的宽度, 取结果平均值, 试验结果见表 4。

表 4 盐雾试验 14 天后划痕腐蚀宽度

Table 4 The width of the corrosion scrape after 14d salt spray test

试样种类	划痕腐蚀宽度/mm
试样 C	0.03
试样 D	3.39

经 BTSE 表面处理后的 Al1100 铝合金试样, 与表面聚氨酯涂层有良好的结合力, 尽管盐雾试验前在涂层表面划有露出基底铝合金的划痕, 随着盐雾腐蚀时间的延长, 划痕附近如果涂层与基底结合不好, 容易剥落, 使划痕宽度变大, BTSE 处理后的试样, 其划痕宽度几乎无变化, 而未采取 BTSE 处理的涂层试样, 在划痕附近涂层大面积剥落。从 BTSE 分子结构来看, $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 有机部分与聚氨酯涂层有很好的结合, 而 $-\text{O}-\text{Si}-$ 键与基底铝合形成的化学键又十分强, 这样的分子结构显著改善了 Al1100 铝合金与表面聚氨酯涂层的结合力, 提高了涂层的防护效果。

2.3 浸泡试验

试样在室温下浸泡 19 天, 浸泡溶液为 3% NaCl 溶液, pH= 7, 试验结束后检查试样外观腐蚀情况, 其结果列于表 5。

经 BTSE 硅烷表面处理的试样 A, 经 19 天室温浸泡后, 外观完好如初, 无变色腐蚀现象, 而未处理的空白对比试样, 浸泡 1 天后即开始变色, 产生白色腐蚀产物。浸泡试验结果表明, 硅烷可以单独作为 Al1100 铝合金表面处理剂, 由于硅烷和铝合金之间的化学反应, 在铝合金表面活性部位形成了 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 化学键结合^[2],

降低了铝合金在腐蚀介质中的腐蚀速度, 这与前述电化学测试结果是一致的。

表 5 Al 1100 铝合金试样浸泡试验结果 (19 天)

Table 5 Results of Al 1100 sample immersion test (19d)

试样种类	表面状况
A	未腐蚀
B	变黑, 腐蚀严重

3 结论

- (1) 经 BTSE 硅烷处理后的 Al1100 铝合金, 表面抗腐蚀性能大幅度提高。
- (2) BTSE 硅烷表面处理能明显改善铝合金基底与表面聚氨酯涂层之间的结合力, 从而显著提高涂层的保护能力。

参考文献

[1] W. J. van Ooij. Proposal of Corrosion Protection of Al Cathodes in Zinc Electrolysis, Dec. 1996.

[2] Nie Tang. Modification of Polymer-Metal Interface for Corrosion Improvement, Ph. D Thesis, University of Cincinnati, 1996.

[3] B. C. Zhang. Adsorption of Silane Films on Iron Surface, Ph. D. Thesis, University of Cincinnati, 1997.

[4] V. Subramanian and W. J. van Ooij. Corrosion, 1998, 54 (3): 204.

[5] F. J. Boerio and C. H. Ho. J. Adhesion, 1987, 21 (1): 25.

[6] W. J. van Ooij and A. Sabata. U. S. Patent 5, 108, 793, 1992.

[7] W. J. van Ooij, R. A. Edwards and A. Sabata. U. S. Patent 5, 292, 549, 1994.

[8] W. J. van Ooij and A. Sabata. U. S. Patent 5, 322, 713, 1994.

[9] D. A. Jones. Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing, New York, 1992, 127.

[作者简介] 陆峰 (1965-), 男, 高级工程师, 在北京航空材料研究院从事腐蚀与防护研究. 联系地址: 北京 81 信箱 5 分箱 (邮编 100095)