

氧化预处理提高钢硅烷处理效果的机理分析

Mechanism of Oxidation Pre-treatment Improving Effect of Silane Treatment on Steel

许立宁, 张颖怀, 路民旭, 徐喜成, 秦 洁

(北京科技大学 材料学院 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

XU Li-ning, ZHANG Ying-huai, LU Min-xu, XU Xi-cheng, QIN Jie

(Corrosion and Protection Center, School of Materials Science and

Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 对钢表面进行了氧化预处理, 采用扫描电镜、能谱和红外光谱研究了钢/氧化层/硅烷层/环氧涂层体系的界面结合特征, 通过与未经氧化预处理的体系进行比较, 研究氧化层对硅烷聚合方式、界面构象以及成键方式的影响。结果表明: 钢表面氧化后, 拉伸剪切破坏主要发生在硅烷/涂层界面, 而未经氧化预处理的试样, 弱相界面位于钢/硅烷界面。氧化层可以抑制硅烷自身的缩聚, 促进硅烷在钢表面的定向吸附, 显著提高钢/涂层界面结合强度。

关键词: 钢表面; 硅烷处理; 氧化; 界面

中图分类号: TG174.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2009)01-0032-05

Abstract: The interface bonding of steel/oxidation film/silane film/epoxy coating system was studied using SEM, EDX and FTIR. By comparing the steel/silane film/epoxy coating system, the influence of oxidation film on the polymerization and interface structure of silane film was studied. The results show that for the oxidation sample the tension shear fracture is mainly on the silane/coating interface. While, for the sample without oxidation, the fracture is mainly on the steel/silane interface. The oxidation film can restrain the self-polymerization of silane and improve the coating/steel bonding strength.

Key words: steel surface; silane treatment; oxidation; interface

近年来, 硅烷偶联剂在金属表面处理(改性)中的作用逐渐被人们所认识^[1,2]。硅烷既可以作为过渡层, 改善涂层在金属表面的附着力^[3,4]; 也可以作为防腐层^[5], 其防腐性能优于磷化膜^[6], 因此, 每年有大量的文献报道硅烷处理工艺、硅烷在金属表面的自组装过程以及硅烷膜的电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectrum, EIS)特性^[7-11]。

硅烷处理过程实际上是硅烷偶联剂与金属表面进行反应, 形成化学键合, 因而处理效果受金属表面氧化膜的影响^[12]。不同金属在空气中生成氧化膜的能力不同^[13,14], 对于铝而言, 表面很容易形成致密氧化膜, 因而铝的硅烷处理不需氧化预处理就可以达到很好的效果^[15]。但对于钢而言, 氧化预处理对于硅烷处理的效果有很大影响, 进行恰当的氧化预处理后, 生成的氧化膜与硅烷之间的反应活性会明显提高, 并能显著提高钢/处理层/有机涂层体系的界面结合强度^[16,17]。然而, 目前关于不同氧化预处理方法对于硅烷处理效果的影响很少见诸报道^[18], 本工作对比了经氧化预处

理和未经氧化预处理两种硅烷处理试样的界面结合强度, 并从微观的角度, 研究了经氧化预处理后硅烷聚合方式、界面构象的改变, 为优化钢表面氧化预处理工艺打下了一定基础。

1 实验

1.1 试样制备

拉伸剪切试样制备流程: 砂纸打磨-去离子水冲洗-丙酮除油-(氧化预处理)-硅烷处理-涂覆胶黏剂-A, B 两试片粘接成试样。试样尺寸如图 1 所示, 依据国家标准 GB/T 7124-1986 胶黏剂拉伸剪切强度测定方法进行制样。

硅烷偶联剂选用 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(简称 γ -GPS 或 KH-560), 南京翔飞化工研究所生产。用甲醇和去离子水配制成水解溶液, 然后缓慢加入硅烷 KH-560, 再滴加乙酸, 将溶液的 pH 值调整在 4~6 之间。继续搅拌至溶液透明、均匀, 室温水解。

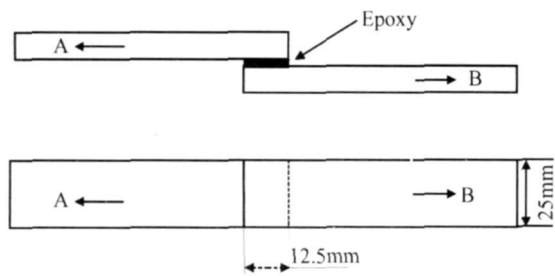


图 1 拉伸剪切试样尺寸
Fig 1 The size of tension shear sample

将表面预处理后的碳钢试片在水解好的硅烷溶液中浸渍 30~ 60s 后取出, 氮气吹干, 在 100℃下保持 1h, 然后让试片随炉冷却, 最后涂覆按质量比 4: 1 配制的环氧树脂/ 多元胺固化剂预混物, 制作搭接试样, 室温固化 7 天。共制备两种类型的试样: 经氧化预处理的试样(以下简称氧化处理试样) 和硅烷处理前未经氧化预处理的试样(以下简称对比样)。

采用由 NaOH, NaNO₂ 配制的溶液, 在 100℃条件下对钢进行氧化预处理, 处理时间为 1~ 2min。氧化预处理后, 将试片冷却至室温, 再进行硅烷处理。钢试片材料为普通碳钢 Q235。

1.2 粘接强度测试

依据国标 GB/T 7124- 1986, 采用图 1 所示的拉伸剪切试样, 在 MTS 810 万能材料试验机上进行拉伸剪切强度测试。拉伸速率为 0.02mm/s, 试件变形用电子引伸计测量, 得出应力- 位移曲线, 每个实验点有 5 个平行样。

1.3 表面分析

利用光学显微镜和 LEO 1450 SEM 扫描电镜, 观察拉伸剪切试样的断面形貌; 采用 Kevex SuperDry 能谱仪(EDX), 研究断面元素分布、确定断裂面位置; 采用 Nicolet FTIR470 显微红外光谱仪, 研究断面官能团、分析硅烷的界面构象; 采用 Bio-Rad 公司的谱分析软件 KnowItAll 进行红外光谱分析。

2 实验结果及分析

2.1 粘接强度及宏观形貌分析

对比试样的拉伸剪切强度为 17.1MPa, 而氧化处理试样为 20.3MPa, 提高了 18.7%, 说明氧化处理对于硅烷处理的效果有很大影响, 钢表面经氧化+ 硅烷处理后, 可大幅提高胶黏剂的粘接强度, 表面只经砂纸打磨试样的拉伸剪切强度为 14.9MPa, 具体见表 1。图 2 和图 3 分别为氧化处理试样以及对比样的拉伸剪切断面照片, 氧化处理试样在钢表面明显可见一层黑色的氧化膜(图 2), 而对比试样则没有(图 3)。

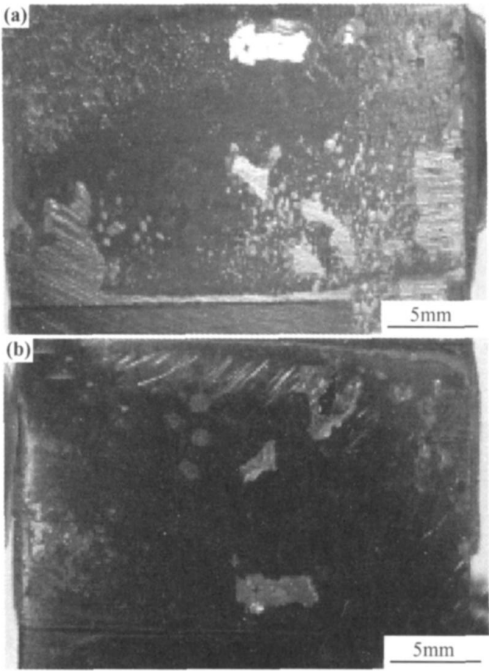


图 2 氧化处理试样上试片(a) 和下试片(b) 拉伸剪切断面照片
Fig 2 Micrographs of fracture surface of oxidation sample after tension shear test (a) upper plate; (b) lower plate

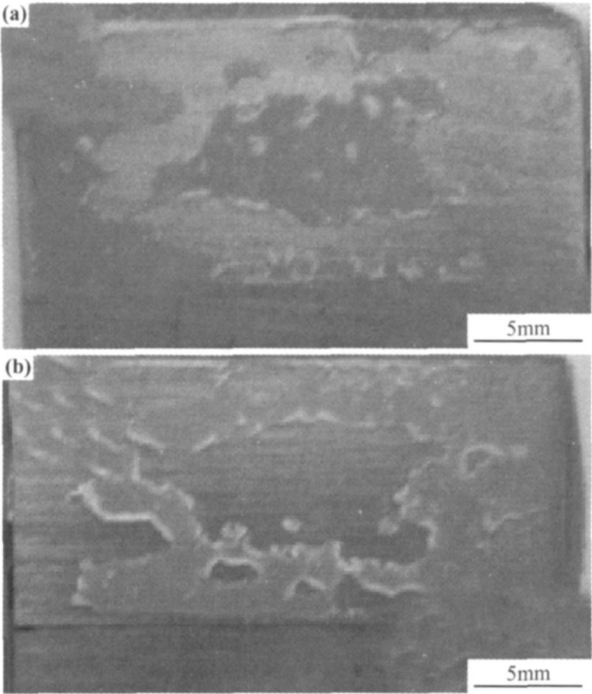


图 3 对比样上试片(a) 和下试片(b) 拉伸剪切断面照片
Fig 3 Micrographs of fracture surface of comparing sample after tension shear test (a) upper plate; (b) lower plate

钢经氧化预处理后, 改变了表面粗糙度和表面孔隙率, 即使不考虑表面活化因素, 这些参数的变化也可提高粘接强度。因此需要分析氧化预处理提高粘接强度主要是受表面粗糙度、孔隙率的影响还是受化学键

合因素的影响。表 1 给出了钢表面分别经砂纸打磨和喷砂预处理试样的表面粗糙度和拉伸剪切强度,这两种试样经预处理后,直接涂覆 1.1 节所述环氧树脂胶黏剂,并未进行硅烷或氧化处理。钢表面经喷砂处理后,提高了表面粗糙度,使表面均匀分布着形状不规则且无取向的凹坑,有利于胶黏剂的附着与钉扎,使得喷砂预处理试样比砂纸打磨试样的拉伸剪切强度提高了 8%。而氧化预处理对于表面粗糙度的改变要明显小于喷砂处理,氧化处理试样相对于硅烷处理试样,粘接强度提高了 18.7%,说明起主要作用的应该是界面化学键合的增强以及表面孔隙率的增大,本工作将重点讨论界面化学键合以及界面硅烷构象对粘接强度的影响。

表 1 不同表面预处理后钢表面粗糙度及环氧树脂/钢拉伸剪切强度

Table 1 Surface roughness of steel and tension shear strength of epoxy/steel after different pre-treatments

Pre-treatment	Surface roughness / μm	Tension shear strength /MPa
Polished by 600# abrasive paper	0.19	14.9
Grit blast	1.9	16.1

从宏观形貌上看,氧化处理试样和对比较的破坏形式都是混合破坏(粘接界面破坏+胶黏剂内聚破坏)。由于两种试样存在较多界面(钢/氧化层/硅烷层/涂层或胶黏剂),为确定界面破坏的主要位置,需要进行如下微观分析。

2.2 断裂面位置分析

对比样内聚破坏/界面破坏交界位置的电镜照片如图 4 所示,对界面破坏部位,即钢表面没有胶黏剂残留的部位(图 4 中箭头指向位置),进行了元素分析。由于基底为钢,因此用 Si/Fe 的原子个数比来表征钢表面硅烷的含量,结果如表 2 所示。对比样界面破坏处,基本不含 Si 元素。分析对比样的界面层结构(钢/硅烷层/胶黏剂)可知,应该是钢/硅烷界面发生了断裂,因而仅有极少量的硅烷残留于钢表面。

同时,用能谱仪对氧化处理试样拉伸剪切断面中界面破坏部位进行了元素分析(表 2)。氧化处理试样的硅元素含量较高,说明有较多硅烷残留于钢表面。拉伸剪切试验前,界面结构为钢/氧化层/硅烷层/胶黏剂,因此,初步判断断裂位置应为硅烷层/胶黏剂界面,从而导致相对完整的硅烷层附着于钢表面。

为了印证上述结果,制备了硅烷膜试样,即在钢表面按照 1.1 的方法制备一层硅烷膜(但未涂覆胶黏剂),然后对硅烷膜试样进行了能谱分析,结果见表 2。

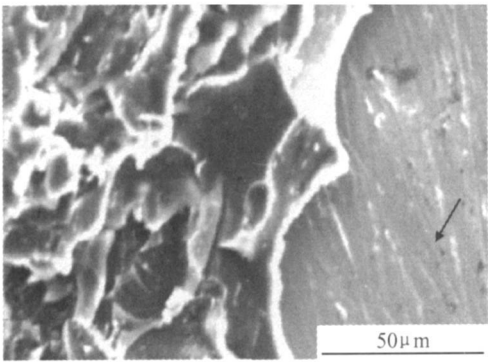


图 4 对比样拉伸剪切断面扫描电镜照片

Fig. 4 SEM micrograph of fracture surface of comparing sample

表 2 氧化处理试样断面元素分析(界面破坏处)

Table 2 Element analysis of fracture surface of oxidation sample(interface)

Atom fraction / %	Comparing sample interface fracture surface	Oxidation sample interface fracture surface	Silane film on steel surface
Si	0.54	9.14	16.91
Fe	90.71	83.11	62.63
Si/Fe ratio	0.01	0.11	0.27

可见,氧化处理试样断面的硅含量,已接近于完整的硅烷膜,说明硅烷层/氧化层之间的结合较强,断裂主要发生在硅烷层/胶黏剂界面。该体系在拉伸剪切条件下的界面破坏方式如图 5 所示。

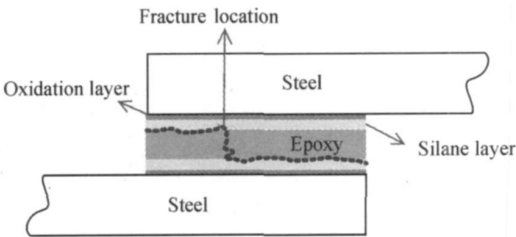


图 5 氧化处理试样界面断裂示意图

Fig. 5 The sketch map of interface fracture of oxidation sample after tension shear test

根据木桶理论,破坏发生在最脆弱的界面上。对比样的界面破坏主要发生于钢/硅烷界面,说明钢/硅烷界面的结合强度低于硅烷层/胶黏剂,钢/硅烷界面是弱相界面。而氧化处理试样的界面破坏主要发生于硅烷层/胶黏剂界面,说明经表面氧化预处理后,体系的弱相界面发生了转移;从另一个角度来看,可以认为氧化预处理增强了硅烷/钢的界面结合,这一点可以从氧化处理试样拉伸剪切强度的大幅提高得到印证。

2.3 界面键合分析

2.2 节的界面微观分析只得出了拉伸剪切破坏面的位置,无法给出氧化预处理前后界面键合的变化,因此对断裂面进行了表面反射吸收红外光谱分析,如图6,7所示。

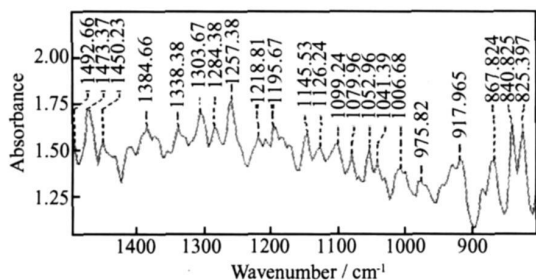
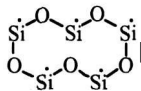


图6 对比样断裂面表面反射红外光谱

Fig. 6 The FTIR spectrum of fracture surface of comparing sample

由于中红外区反射光谱($4000\sim 400\text{cm}^{-1}$)的穿透能力强,能达到 $10\mu\text{m}$,所以光谱中既包括了断裂面表面的官能团信息,也包括了断裂面下的界面层信息,使得研究硅烷/钢的界面结合成为可能。此外,本工作采用了显微红外光谱仪,其特点是能够对局部微区进行定点分析,可以给出不同破坏界面光谱的细微差别,为研究硅烷界面聚合方式提供了有利依据。

在钢/硅烷层/胶黏剂体系中(图6),既有多于四重的硅氧环、硅氧的三聚物,又有链式的硅氧官能团 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (由 KnowItAll 软件可知,五重硅氧环



的特征峰位于 $1090\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 之间,而链式硅氧官能团 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的特征峰位于 $1050\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 之间)。从吸收峰的强度上看,多于四聚物硅氧官能团的骨架振动特征吸收峰明显高于链式硅氧的吸收峰,同时,在相应的波数范围内,前者的峰要宽一些,说明在未经氧化处理的碳钢表面,硅烷自身的聚合反应占主导地位。

图7中的谱线a给出的是钢/氧化层/硅烷层/胶黏剂体系的红外光谱,位于 1049.1cm^{-1} 的链式硅氧官能团特征峰的强度,要高于硅氧环的特征峰(位于 $1070\sim 1060\text{cm}^{-1}$ 之间)。与图6相对比可知,钢表面经氧化处理后,涂覆硅烷时,硅烷自身的聚合被削弱了,更多地形成了链式硅氧官能团。为了更加清晰地对比氧化预处理前后,硅烷聚合方式的差异,在氧化处理试样上找到一个氧化失败的点,通过能谱分析可知,该点并未形成氧化层,而是露出了钢基底。对该点进行了表面反射吸收红外光谱分析,结果如图7b所示。

对比图7的谱线a和b可明显看出,未经氧化预处理时,界面硅烷的构象以环式为主(硅氧环的特征峰强度大于硅氧链),活性的硅醇基团多数进行了缩聚,少数与钢表面进行了反应;而经过氧化预处理后,界面硅烷的构象以链式为主,硅醇基团更多地与钢表面氧化物进行反应,生成牢固键合,少数自行缩聚。

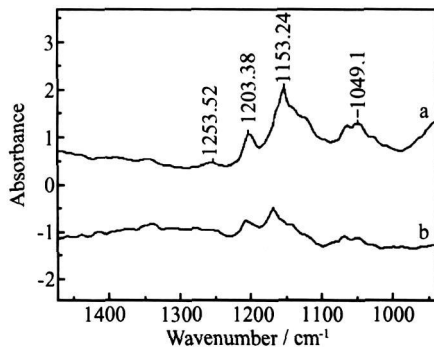


图7 氧化处理试样断裂面表面反射红外光谱

Fig. 7 The FTIR spectrum of fracture surface of oxidation sample

导致硅烷自身聚合减少的可能原因为氧化膜的碱性环境对水解后呈酸性的硅醇具有选择吸附。同时,钢表面被氧化后,与硅醇的反应活性显著增强。正因为硅醇自身聚合的减弱,使得更多的硅醇与钢表面发生键合,从而使钢/硅烷界面结合强度得到提高。

3 结论

(1) 钢表面经氧化预处理,再经过硅烷处理后,可大幅提高有机涂层的附着力。

(2) 钢/硅烷层/胶黏剂体系的拉伸剪切断裂面位置为钢/硅烷层界面;而钢/氧化层/硅烷层/胶黏剂体系的断裂面位置为硅烷层/胶黏剂界面。

(3) 未经氧化预处理的碳钢表面,进行硅烷处理时,硅烷自身的聚合反应占主导地位;而经过氧化预处理后,界面硅烷的构象以链式为主。

参考文献

- [1] LAURA CECCHETTO, ALAIN DENOYELLE, DIDIER DEL-ABOUGLISE, 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: 1736-1743.
- [2] 王雪明,李爱菊,李国丽,等. 硅烷偶联剂在防腐涂层金属预处理中的应用研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 146-150.
- [3] LI Guo-li, WANG Xue-ming, LI A+ju, et al. Fabrication and ad-

- hesive properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201: 9571– 9578.
- [4] 张明宗, 管从胜, 王威强. 有机硅烷剂在金属表面预处理中的应用[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13(2): 20– 24.
- [5] LUIS PALOMINO, PATRICIA SUEGAMA, IDALINA AOKI, et al. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0. 1M NaCl[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 7496– 7505.
- [6] 徐溢, 滕毅, 徐铭熙. 硅烷偶联剂应用现状及金属表面处理新应用[J]. *表面技术*, 2001, 30(3): 48– 51.
- [7] ABEL M L, ADAMS A N, KINLOCH A J. The effects of surface pretreatment on the cyclic-fatigue characteristics of bonded aluminium-alloy joints [J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2006, 26: 50– 61.
- [8] NEVE B DE, DELAMAR M, NGUYEN T T, et al. Failure mode and ageing of steel/epoxy joints[J]. *Applied Surface Science*, 1998, 134: 202– 212.
- [9] ROCHE A A, BOUCHET J, BENTADJINE S. Formation of epoxy-diamine/ metal interphases [J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2002, 22: 431– 441.
- [10] FERREIRA M G, DUARTE R G, MONTE MOR M F, et al. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 2927– 2935.
- [11] ZUCCHIF, GRASSI V, FRIGNANI A, et al. Inhibition of copper corrosion by silane coatings[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46: 2853– 2865.
- [12] RUSHFORTH M W, BOWEN P, MCALPINE E. The effect of surface pretreatment and moisture on the fatigue performance of adhesively-bonded aluminium [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 154: 359– 365.
- [13] BUSTAMANTE E O, DOMINGUEZ M A. Characteristics of blueing as an alternative chemical conversion treatment on carbon steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201: 4666 – 4676.
- [14] 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: 136– 145.
- [15] TEO M, KIM J, WONG P C, et al. Pre-treatments applied to oxidized aluminum surfaces to modify the interfacial bonding with bis-1, 2- (triethoxysilyl) ethane (BTSE) Part I. High-purity Al with native oxide[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252: 1293– 1304.
- [16] MARSH J, SCANTLEBURY J D, LYON S B. The effect of surface primer treatments on the performance of alkyd coated steel[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43: 829– 852.
- [17] HARUN M K, LYON S B, MARSH J. A surface analytical study of functionalized mild steel for adhesion promotion of organic coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 46: 21– 27.
- [18] CRITCHLOW G W, WEBB P W, TREMLETT C J, et al. Chemical conversion coatings for structural adhesive bonding of plain carbon steels[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2000, 20: 113– 122.

基金项目: 北京市自然科学基金重大项目(3080001)

收稿日期: 2008-06-20; 修订日期: 2008-10-10

作者简介: 许立宁(1976—), 男, 讲师, 博士, 主要从事金属表面处理、有机涂层的研究工作, 联系地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学腐蚀与防护中心 208 室(100083), E-mail: xulining@mater.ustb.edu.cn

(上接第 31 页)

参考文献

- [1] 陈尔凡, 田雅娟, 程远杰, 等. 四角状氧化锌晶须的制备及微观形态研究[J]. *高等化学学报*, 2000, 21(2): 172– 176.
- [2] 周祚万, 楚珑晟, 雷强. 氧化锌晶须在树脂基复合材料中的应用[J]. *化工新型材料*, 2001, 21(9): 45– 47.
- [3] CHANG Y S, TING J M. Growth of ZnO thin films and whiskers[J]. *The Solid Films*, 2001, 398– 399: 29– 34.
- [4] 刘建华, 孙杰, 李松梅, 等. 不同形貌氧化锌的微波电磁性能研究[J]. *北京航空航天大学学报*, 2004, 30(9): 822– 825.
- [5] 周祚万, 楚珑晟, 刘世楷, 等. 四针状 ZnO 的微波吸收及微波热转换特性研究[J]. *功能材料*, 2002, 33(1): 55– 59.
- [6] KIM S S, KIM S T, AHN J M, et al. Magnetic and microwave absorbing properties of Co-Fe thin films plated on hollow ceramic microspheres of low density [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 271: 39– 45.
- [7] ZHANG Q Y, WU M, ZHAO W. Electroless nickel plating on hollow glass microspheres [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 192: 213– 219.
- [8] 李松梅, 陈冬梅, 刘建华. T-ZnO 晶须化学镀铜复合粉体的制备及其电磁性能的研究[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(11): 1389– 1393.
- [9] KOJI M, MASAHIRO M, MASAHIRO I, et al. Microwave absorption properties of the nanocomposite powders recovered from Nd-Fe-B bonded magnet scraps [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 408– 412: 1391– 1395.
- [10] 刘俊能. 雷达吸收材料基础[J]. *隐身技术*, 1989, (2): 68– 70.

基金项目: 航空基金资助项目(2007ZF51066)

收稿日期: 2008-07-08; 修订日期: 2008-11-24

作者简介: 于美(1981—), 女, 博士, 讲师, 主要从事微纳米功能材料、材料电化学方面的研究, 联系地址: 北京航空航天大学材料科学与工程学院(100083), E-mail: yumei@buaa.edu.cn