

KH570 改性 SiO₂ 复合耐腐蚀涂层结构及性能

Hydrolyze-polymerization Process and Anti-corrosion

Property of KH 570-SiO₂ Composite Sol

丁新更, 陈 远, 吴春春, 杨 辉

(浙江大学 材料与化工学院, 杭州 310027)

DING Xin-geng, CHEN Yuan, WU Chun-chun, YANG Hui

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang

University, Hangzhou 310027, China)

摘要: 采用溶胶-凝胶法, 以 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(KH 570) 改性正硅酸乙酯(TEOS) 水解聚合物, 在钢片上制备有机-无机复合防腐薄膜。通过傅里叶红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM) 等测试手段研究薄膜材料的结构, 并通过盐雾腐蚀试验和电化学阻抗谱测试对复合薄膜的防腐蚀性能进行检测, 并探讨了最适加水量(R)。结果表明: 随 R 从 1 增加至 5, 涂层防腐性能先提高后降低。 $R=3$ 时, 薄膜结构致密, 抗腐蚀性能最好; FTIR 结果表明, 样品经 180℃ 热处理后, KH570 的结构无明显变化。

关键词: R 值; 溶胶-凝胶; 防腐; 有机-无机复合薄膜

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)12-0072-05

Abstract: Using sol-gel method, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (KH 570)-modified tetraethyl orthosilicate (TEOS) as precursor, the poly-organic-inorganic anti-corrosion coating on steel plate was prepared. The structure of the coating was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electronic microscopy (SEM). The anti-corrosion property of the coating was measured by salt spray test and electrochemical impedance spectroscopy assay. The effect of water addition was investigated. The results showed that as the water addition (R) increased from 1 to 5, the anti-corrosion performance firstly enhanced and then declined. When $R=3$, the coating was compact in structure, and had the optimal anti-corrosion property. The FTIR study revealed that the structure of KH 570 had no significant change after heat treatment at 180℃.

Key words: R value; sol-gel; anti-corrosion; poly-organic-inorganic coating

全球每年因腐蚀造成的金属损失量高达全年金属产量的 20% ~ 40%, 造成的巨大经济损失比火灾、风灾和地震造成的损失总和还要多, 因此目前国际上研究腐蚀问题的重点对象是金属材料。区别于传统的引入高分子物质(添加剂、络合物等) 或直接加入纳米颗粒制备改性涂层的金属防护方法, 硅烷偶联剂应用于金属防腐是一个新兴的领域。20 世纪 90 年代初美国辛辛那提大学 Van Ooij 教授率先对铝、铝合金、钢、铁等金属表面硅烷化机制和硅烷膜防腐蚀性能进行了研究和表征^[1-6], 取得显著研究成果^[7-11]。将有机硅烷用于金属表面处理分为两种方式: 一种是通过有机硅烷偶联剂的水解与缩聚在金属表面形成致密的阻挡层; 另一种是采用金属醇盐与硅烷偶联剂共同水解、缩聚, 产生阻挡性能更为优异的有机修饰硅酸盐 (Organically Modified Silicate, Ormosils) 膜层覆盖于金

属基体表面。在研究过程中发现, 通过溶胶-凝胶法由单一品种的有机硅烷所制备的涂层对金属基体的腐蚀防护作用有一定的局限^[12-15], 因此, 人们广泛地进行了 SiO₂ 基有机-无机复合纳米复合涂层的研究与开发。德国 BASF^[16] 公司合成了一种带氨基甲酸酯基的环氧硅氧烷的特定结构的涂料混合物。三菱化成^[17] 在 TEOS 的聚硅氧烷低聚物中加入硅烷偶联剂、环氧硅烷或甲基丙烯酸硅烷合成 Ormosil 杂化材料。徐溢^[18] 研究了乙烯基三乙氧基硅烷、环氧基三乙氧基硅烷的水解、涂敷工艺。赖琛^[19] 在金属基耐温防腐涂层制备中, 使用 KH 550 和 602 型硅烷处理金属基体。尹志岚^[20] 研究了 KH 550 对 316L 不锈钢高分子涂层结合强度的影响。研究结果表明: 硅烷偶联剂的改性作用, 能够显著提高应用于金属基体表面涂层的耐腐蚀性能。

本实验在室温下,采用溶胶-凝胶的方法来制备有机-无机 SiO₂ 复合防护涂层。运用 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(KH570)对 SiO₂ 聚合物进行改性,得到分散稳定的 SiO₂ 溶胶,并探讨加水量(R 值)的变化对其涂层的防腐蚀性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验原料

正硅酸乙酯(TEOS),无水乙醇(AR,乙醇含量 $\geq 99.7\%$),国药集团化学试剂有限公司; γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(KH570),江苏南京翔飞化学研究所;浓盐酸(AR,盐酸浓度 $36\% \sim 38\%$),中国杭州化学试剂有限公司;去离子水等。

1.2 实验过程

将正硅酸乙酯(TEOS)、去离子水和无水乙醇按照摩尔比 $n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{EtOH})=1:N:2.34$ 的比例(N 为加水量的参数调整)倒置于三口烧瓶中,磁力搅拌 10min。在一定温度下,用浓盐酸调节 pH 值在 4~5 内,加入 KH570 和去离子水,磁力搅拌 3h。陈化 3 天后,制得 KH570 改性的 SiO₂ 溶胶。实验流程如图 1 所示。

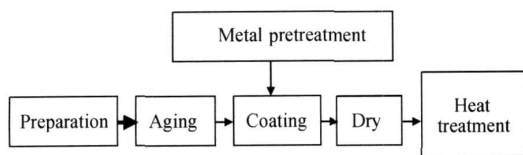


图 1 溶胶-凝胶法在金属表面包覆有机-无机复合涂层的准备流程

Fig. 1 Preparation of organic-inorganic composite coating by sol-gel on metal surface

采用旋涂法在超声清洗过的冷轧钢基片(SPCC)表面镀膜,在 700r/min 下旋涂 1min,基板表面流平,室温下不风干 10min,随后在 180℃ 下热处理 30min 固化涂层,即得到 KH570 改性 SiO₂ 金属防护涂层。

1.3 测试方法

采用 NICOLET AVATAR360 型红外分析仪测样品薄膜的傅里叶红外光谱(FTIR);采用 SIRION 型场发射扫描电镜观察涂层断面的形貌和结构;采用 KD-60 型盐雾试验机测试薄膜的抗腐蚀性能;采用 PHS-3 型精密酸度计测定 pH 值;采用 Coulter LS Particle Size Analyzer 粒度分析仪测定溶胶粒径。

盐雾试验方法(Method of Spray(Fog) Test for Surface Finishing)是使用盐水喷雾试验机将含有氯化

钠的实验液,以雾状喷于电镀被覆膜或氧化膜上,并根据膜表面的腐蚀程度(面积)来判断膜的耐腐蚀性能的一种腐蚀试验方法。实验中使用的氯化钠质量分数为 5%,试验机的试验室温度为 35℃,盐水桶温度为 35℃,压力桶温度为 47℃,实验过程中压缩空气,压力连续保持在 $(10.2 \pm 0.1) \text{ N/cm}^2$,喷雾量 $1\text{ mL} \cdot (80\text{ cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})^{-1}$ 。

2 结果与讨论

R 值表征的是参加水解聚合反应的水与硅氧烷(包括 TEOS 和 KH570 中的硅氧烷)的摩尔比。溶液中水的含量会影响溶胶的结构与性能以及成膜过程。低水含量(R 值小)能驱使前驱体部分水解的产物发生聚合,产生低交联聚合物,倾向于形成不连续薄膜;水量的增加(R 值大)同时促进了前驱体的水解和缩聚,导致最终产物的高度交联,强化凝胶的网络结构,能防止干燥过程中的收缩^[21]。但是过多的水会导致溶胶过分稀释,对基材的附着力下降,成膜性差。适当的水含量对制得清晰稳定的溶胶有决定性的影响。

2.1 加水量对涂层耐腐蚀性能的影响

随着时间的延长,复合涂层盐雾腐蚀的程度也逐渐加重。以下测试均选取盐雾 24h 后基底的腐蚀结果作为参考。图 2 是 TEOS:KH570=1:1 时不同 R 值下 24h 盐雾腐蚀结果的照片,由图 2 可知,经过 24h 盐雾试验后, $R=3$ 的涂层钢片出现轻微的腐蚀(黄色锈斑出现)。当 $R=1$ 时,包覆该涂层的钢片经过 24h 的盐雾试验后出现大量锈迹,被严重腐蚀。 $R=2$ 的钢片较 $R=1$ 的钢片腐蚀程度轻; $R=3$ 时,钢片的腐蚀程度最轻。由以上现象可知,随着 R 值由 1 增加到 5,涂层的耐腐蚀性能出现先提高再降低的趋势,在 $R=3$ 时达到最佳防腐性能。

2.2 加水量对溶胶粒度的影响

图 3 为 TEOS:KH570=1:1 时不同 R 值下 KH570 改性 SiO₂ 溶胶的粒度图。可知 $R=1$ 时,由于水含量较少,水解程度低,基本测不出溶胶粒子的存在,随着 R 增大水解变得充分,溶胶粒度逐渐增加。平均粒度由 $R=2$ 的约 4nm 增加到 $R=3$ 的约 6nm,而当 $R=4,5$ 时,溶胶粒子粒度大幅提高。这可能是由于水的增加,TEOS 的水解聚合速度加剧, Si-O-Si 键增多,以致溶胶粒子粒度增加。粒子粒径较大的溶胶形成的涂层,粒子间空隙较多,结构不致密,而由 KH570 改性 SiO₂ 的溶胶粒子粒径较小(几纳米),形成的涂层致密性较好。由上述分析可知,溶胶粒子粒度过大或过小均不利于得到耐腐蚀性能优良的

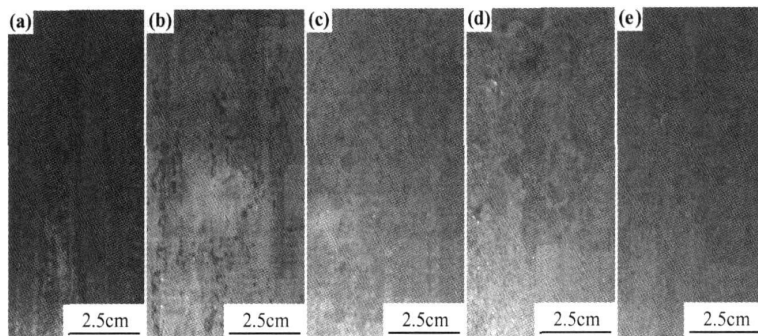


图2 TEOS:KH570=1:1 不同R值下24h 腐蚀结果

(a)R=1;(b)R=2;(c)R=3;(d)R=4;(e)R=5

Fig.2 Corrosion of coatings in different R after salt-spray for 24h (TEOS:KH570=1:1)

(a)R=1;(b)R=2;(c)R=3;(d)R=4;(e)R=5

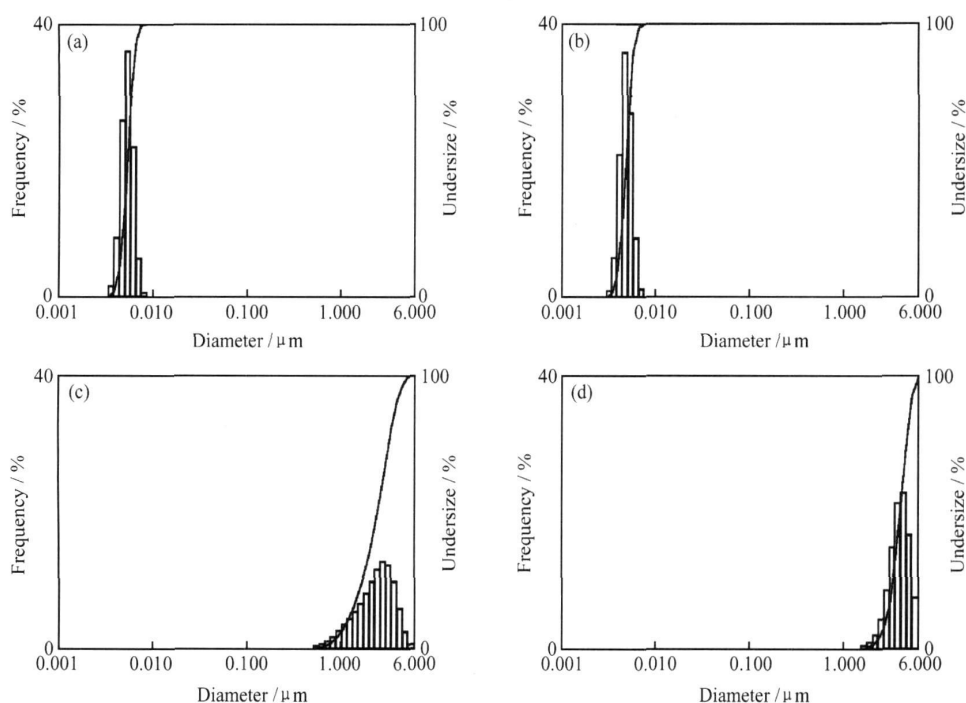


图3 TEOS:KH570=1:1 不同R值下改性后溶胶粒子的粒度

(a)R=2;(b)R=3;(c)R=4;(d)R=5

Fig.3 Granularity of average particle in different R after modification (TEOS:KH570=1:1)

(a)R=2;(b)R=3;(c)R=4;(d)R=5

复合涂层。

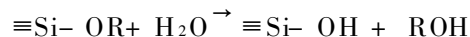
2.3 加水量对涂层形貌的影响

图4是以不同加水量($R=3$ 和 $R=5$)制备的防腐涂层表面扫描电镜照片,从图4可以看出, $R=3$ 时,涂层表面均匀平整,当 $R=5$ 时,涂层表面有突起。图5为 $R=3$ 和 $R=5$ 的涂层断面的扫描电镜照片,从图5可以看出,涂层厚度在 $4\sim 6\mu\text{m}$ 之间,当 R 值较大($R=5$)时,防腐涂层的结构比较疏松,出现细小的微裂纹结构,且涂层与基体的结合处有较明显的界面层出现;当 $R=3$ 时,涂层的主体结构十分致密,基本

没有发现微孔或缺陷,涂层与基体结合紧密。由此可知,加水量 $R=3$ 时的涂层更加均匀致密,具有较好的耐腐蚀性能。

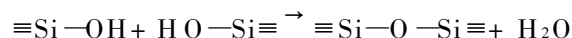
硅氧烷体系水解聚合过程包括两类基本反应:

(一) 烷氧基发生水解反应生成硅醇基团:



不论带有机基团的烷氧基硅烷还是纯烷氧基硅烷,除了水解速度的区别外,其水解方式是一致的。

(二) 通过缩聚反应生成硅氧硅键:



(2) 溶胶-凝胶过程中, 水解聚合的发生程度能影响产物的结构变化, 结构致密的涂层结构才具有更优良的耐腐蚀作用。加水量 R 过高或过低都会影响硅烷偶联剂水解聚合反应的进行程度, 降低涂层结构的致密性, 从而导致其涂层防腐性能的下降。加水量 R 过低时, 水解不充分固含量低, 使得涂层过稀, 成膜性差; 加水量升高后, 水解聚合程度加剧, 形成较大的胶粒, 涂层结构转变为体型结构, 其间出现空隙降低了涂层的屏蔽效果, 耐腐蚀性能变差。而加水量过高时, 根据水解聚合进行原理, 过多的水不仅抑制反应的进行程度, 且过分稀释溶胶降低附着性, 溶胶颗粒也变大且易发生沉降, 破坏涂层的稳定性, 从而也降低了复合涂层的耐腐蚀性能。

(3) 以 TEOS 和 KH570 为原料, 以浓 HCl 为催化剂, 采用溶胶-凝胶法制备防腐涂层, 应用于钢片表面防腐, 在加水量 $R=3$ 时, 溶胶颗粒大小合适, 有机-无机复合涂层以线性结构为主结构致密, 达到了该体系最佳防腐性能。

参考文献

- [1] SUBRAMANIAN V, VAN OOIJ W J. Silane based metal pre-treatments as alternatives to chromating[J]. Surf Eng, 1999, 15(2): 168—172.
- [2] TANG N, VAN OOIJ W J, GORECKI G. Comparative EIS study of pretreatment performance in coated metals[J]. Prog Org Coat, 1997, 30(4): 255—263.
- [3] SUNDARARAJAN G P, VAN OOIJ W J. Silane based pre-treatments for automotive steels[J]. Surf Eng, 2000, 16(4): 315—320.
- [4] ZHU D Q, VAN OOIJ W J. Corrosion protection of metals by water based silane mixtures of bis[trimethoxysilylpropyl] amine and vinyltriacetoxysilane[J]. Prog Org Coat, 2004, 49(1): 42—53.
- [5] ZHU D Q, VAN OOIJ W J. Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot dip galvanized steel using a mixture of bis[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide and bis[trimethoxysilylpropyl] amine[J]. Electrochim Acta, 2004, 49(7): 1113—1125.
- [6] VAN OOIJ W J, ZHU D Q, PRASAD G. et al. Silane based chromate replacements for corrosion control, paint adhesion, and rubber bonding[J]. Surf Eng, 2000, 16(5): 386—396.
- [7] VAN OOIJ W J, CHILD T. Protecting metals with silane coupling agents[J]. Chemtech, 1998, 28(2): 26—35.
- [8] VAN OOIJ W J. Metal pre-treated with an aqueous solution containing a dissolved inorganic silicate or aluminate, organofunctional and a nonfunctional silane for enhance corrosion resistance[P]. USA Patent: 5, 433, 976, 1995-07-18.
- [9] VAN OOIJ W J. Metal substrate with enhanced corrosion resistance and improved paint adhesion [P]. USA Patent: 5, 455, 080,

1995-10-03.

- [10] VAN OOIJ W J. Metal substrate with enhanced corrosion resistance and improved paint adhesion[P]. USA Patent: 5, 539, 031, 1996-07-23.
- [11] CHILD T EAND, VAN OOIJ W J. Application of silane technology to prevent corrosion of metals and improve paint adhesion [J]. Transaction of the Institute of Metal Finishing, 1999, 77(2): 64—70.
- [12] 尤宏, 刘琰, 孙德智, 等. LY12 铝合金表面有机-无机杂化膜的防腐性能研究[J]. 材料工程, 2004, (6): 7—11.
- [13] LIU Y, SUN D Z, YOU H, et al. Corrosion resistance properties of organic inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy [J]. Applied Surf Sci, 2005, 246: 82—89.
- [14] ZANDFZAND R, ERSHAD LANGROUDI A, RAHIMI A. Silica based organic inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection [J]. Prog Org Coat, 2005, 53: 286—291.
- [15] ZANDFZAND R, ERSHAD LANGROUDI A, RAHIMI A. Organic inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy [J]. J Non Crystalline Solids, 2005, 351: 1307—1311.
- [16] POPPE ANDREAS, WESTHOFF ELKE, STÜBBE WILFRIED. Epoxy functional silanes, methods for the production thereof and use of the same[P]. Germany: WO2004/099220, 2004-04-23.
- [17] 著者不详. 化学工业时报[M]. 东京: 化学工业时报社, 1994.
- [18] 徐溢. 硅烷试剂防腐蚀工艺研究[J]. 材料保护, 2001, 34(11): 32—34.
- [19] 赖琛. 耐高温防腐蚀涂料的研制[D]. 长沙: 湖南大学, 2002.
- [20] 尹志岚, 袁媛, 刘昌盛. 硅烷偶联剂对不锈钢表面膜基结合强度的影响[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(2): 298—303.
- [21] DAVIS P J, BRINKER C J, SMITH D M. Pore structure evolution in silica gel during aging/drying. I: temporal and thermal aging[J]. Journal of Non Crystalline Solids, 1992, 142(3): 189—196.
- [22] GE Marzhen, YANG Hui, DING Zhi shang. Polysilicates structure and coating characteristics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1994, (5): 32—36.
- [23] ZHANG Z Y, WAKABAYASHI H. Structural study of $\text{Al}(\text{acac})_3$ catalyzed $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ gel[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 12: 153—158.

基金项目: 浙江省重大科技攻关资助项目(2007C11045); 浙江省教育厅高效重大科技攻关资助项目(ZD2007001); 浙江省钱江人才计划资助项目(2008R10037); 浙江省重点科技创新团队资金资助(2009R50010)

收稿日期: 2009-09-18; 修订日期: 2010-09-11

作者简介: 丁新更(1977—), 女, 博士, 副教授, 主要从事溶胶-凝胶低温无机材料的研究, 联系地址: 浙江省杭州市浙江大学玉泉路 38 号玉泉校区曹光彪大楼 545 室(310027), E-mail: msedxg@zju.edu.cn