

环保型钝化液的制备及性能研究

姜祖林, 高琦, 刘颖

(大连工业大学轻工与化学工程学院, 辽宁大连116034)

摘要:制备了一种由有机硅树脂和无机金属组成的硅烷钝化液,该钝化液可以在铝表面形成有机无机杂化膜。研究了钝化液浓度、钝化液pH、硅树脂的质量分数和聚氨酯树脂的质量分数对杂化膜耐腐蚀性能的影响,并用傅里叶变换红外光谱仪对杂化膜进行红外光谱分析,通过SEM扫描电镜对杂化膜的微观形貌进行了表征,通过电化学实验对杂化膜进行测量,用开路电位、交流阻抗、tafel极化曲线研究不同条件下杂化膜的耐腐蚀性能。结果表明,钝化液浓度越高耐腐蚀性能越好。钝化液pH趋于3.9,硅树脂质量分数大约为21%,聚氨酯树脂质量分数为6%时,杂化膜耐腐蚀性能较好。

关键词:硅烷钝化液;杂化膜;硅树脂;聚氨酯树脂;耐蚀性

中图分类号:TQ322.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)12-0083-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.12.021

Preparation and performance of environmental-friendly passivation solution

JIANG Zu-lin, GAO Qi, LIU Ying

(Institute of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: A kind of silane passivation solution consisting of silicone resin and inorganic metal is prepared. This passivation solution can form organic-inorganic hybrid membrane on the surface of aluminum. The effects of passivation solution concentration, pH, silicone resin and polyurethane resin on corrosion resistance of hybrid membrane are studied. Fourier transform infrared spectrometer and SEM scanning electron microscopy are used to characterize the obtained hybrid membrane. Meanwhile, electrochemical experiments and the corrosion resistance behavior of hybrid membrane in different conditions are also carried out by utilizing open circuit voltage, alternating impedance and tafel polarization curve. The result shows that the higher the passivation solution concentration, the better the performance of corrosion resistance. Good corrosion resistance of hybrid membrane can be achieved under the following conditions: 3.9 of pH, about 21% of silicone resin and about 6% of polyurethane resin.

Key words: silane passivation solution; hybrid membrane; silicone resin; polyurethane resin; corrosion resistance

世界每年因锈蚀而损失的金属数量巨大,防止金属锈蚀已成为科学研究中的重大问题。环保涂料的制备与使用可有效解决金属锈蚀问题^[1-4]。环保材料的发展与应用使金属表面铬化处理技术逐渐被硅烷钝化技术替代^[5-6]。对于铝合金表面处理技术来说,硅烷溶胶凝胶技术越来越受到人们的重视^[7],硅烷钝化技术主要形成Si—O—Al转换层覆盖在铝合金表面,防止其腐蚀杂化膜^[8-9],不但可以形成致密的膜,还有很强的吸附力^[10-12],但是不足的是没有很强的机械强度,因此加入少量的金属离子使其具有良好的机械性能^[13-14]。笔者制备了有机无机杂化膜,并对杂化膜的耐腐蚀性能以及表面形貌进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硝酸铈,分析纯,天津市光复精细化工研究所生产;六氟锑酸,分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司生

产;硝酸铝,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;硝酸锰,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氯化锌,分析纯,天津市光复科技发展有限公司生产;去离子水、氨基硅树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、不饱和氨基硅树脂、二氧化硅溶胶均为自制。

1.2 有机无机杂化膜的制备

1.2.1 硅烷钝化液的制备

将氟锑酸溶于去离子水中,然后加入金属盐溶液,再向其中加入聚氨酯树脂和水解好的氨基硅树脂,配置出一定浓度的钝化液。

1.2.2 脱脂剂的制备

将一定量的氢氧化钠溶于水中,然后加入无水偏硅酸钠,搅拌均匀后加入少量的葡萄糖酸钠,加入表面活性剂,调和成一种碱性脱脂剂。

1.2.3 有机无机杂化膜的制备

采用铝板作为基体,用400目的砂纸将铝片打磨1次,然后再用800目的砂纸进行第2次打磨,最后用2000目的砂纸进行打磨。用丙酮对打磨好的铝片进行超声,再用自制的脱脂剂于40℃对铝片脱

脂 5 min。在 55℃ 的条件下用硫酸和氢氟酸的混合液浸泡 5 min,将处理好的铝片用去离子水冲洗 2~3 次,将铝片表面烘干,然后将烘干的铝片放在钝化液中浸泡 5 min,用去离子水进行冲洗,最后放在烘箱里 120℃ 进行烘干。

1.3 红外光谱表征

利用 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪对试样硅烷复合膜结构进行红外光谱表征。

1.4 杂化膜耐腐蚀性能测试

1.4.1 硫酸铜点蚀实验

配制 4% 的 CuSO₄ 溶液,将溶液点滴于试样表面,记录 CuSO₄ 液滴开始变色的时间。

1.5 电化学实验

电化学实验包括 OPC 开路电位的测定;EIS 交流阻抗的测定和 Tafel 极化曲线测定。

通过电化学实验测试评价膜层的电化学腐蚀性能,测试采用三电极体系,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,试样板为工作电极,测试溶液为 3.5% NaCl 水溶液,测试温度为室温,动电位扫描速度为 0.001 V/s,测定暴露面积约为 1 cm²。利用 CHI660D 电化学工作站进行测试,所得试验数据用电化学工作站软件处理。

1.6 膜硬度及附着力测试

按照 GB/T 6739—1996《涂膜硬度 铅笔测定法》对试样表面的硅烷膜硬度进行测试。按照 GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》对膜层进行附着力测试,并对膜层与基体的附着力进行评级。

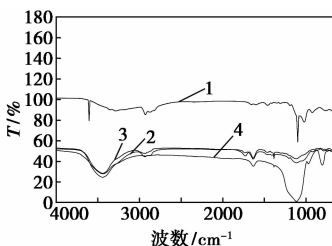
1.7 膜层表面形貌表征

通过扫描电镜 (SEM) 对试样表面的膜层状态及微观形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

树脂的红外谱图如图 1 所示。



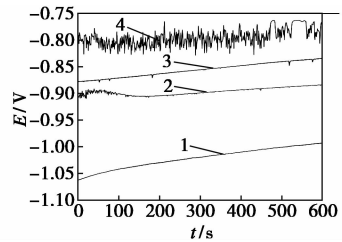
1—氨基硅树脂;2—环氧树脂;3—不饱和氨基硅树脂;
4—二氧化硅溶胶

图 1 试样表面硅烷复合膜红外光谱图

从图 1 可以看出,谱线 1 的 3 500 cm⁻¹ 左右有缩合的—OH 吸收峰,说明氨基树脂中含有大量的—OH,方便与金属表面的—OH 结合,2 930 cm⁻¹ 左右有明显的甲基和亚甲基的吸收峰,1 100 cm⁻¹ 左右有明显的 Si—O—Al 键。通过对比发现,氨基硅树脂是最佳材料,环氧树脂、不饱和氨基硅树脂、二氧化硅溶胶都不如氨基硅树脂效果好,所以选取氨基硅树脂作为钝化液材料。

2.2 pH 对腐蚀性能的影响

改变配方 pH 为 3.0、3.3、3.6、3.9,用开路电位谱图来研究不同 pH 下杂化膜的耐腐蚀性,如图 2 所示。



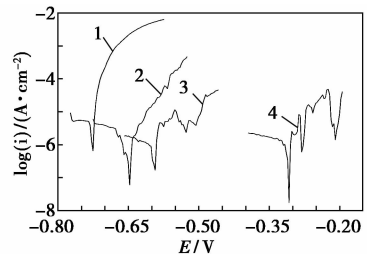
1—pH=3.0;2—pH=3.3;3—pH=3.6;4—pH=3.9

图 2 不同 pH 钝化液所成杂化膜的开路电位

通过开路电位的分析可以判断出,在 pH 为 3.9 时,金属防腐性最好。

2.3 氨基树脂比例的研究

对试样的耐腐蚀性能进行了极化曲线测定,考察了自腐蚀电流密度和自腐蚀电位的变化。试样在 3.5% NaCl 溶液中的塔菲尔曲线如图 3 所示。



1—无;2—7%;3—14%;4—21% (硅树脂的质量分数)

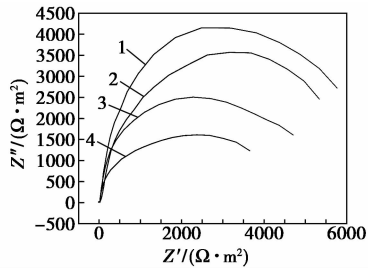
图 3 不同氨基硅树脂钝化液所成杂化膜的极化曲线

由图 3 可以看出,伴随着氨基树脂质量分数不断增加,腐蚀电位越来越正移,说明杂化膜能有效地抑制电化学腐蚀反应中的阳极氧化反应,从而降低了金属板的腐蚀速率。涂覆硅烷杂化膜氨基硅树脂占 21% 的试样的自腐蚀电流密度较其他样品板的自腐蚀电流密度有所下降,说明氨基硅树脂占 21% 的杂化膜具有最好的耐蚀性能。从上述分析可知,

以氨基硅树脂为原料制备的钝化液,在金属板表面成膜的耐腐蚀性良好,且钝化液的氨基硅树脂占21%时,耐腐蚀性能最好。

2.4 聚氨酯树脂对腐蚀性能的影响

聚氨酯树脂对腐蚀性能的影响如图4所示。



1—6%;2—4%;3—6%;4—无(聚氨酯树脂的质量分数)

图4 不同聚氨酯树脂钝化液所成杂化膜的交流阻抗

由图4可以看出,半径越大,抗腐蚀能力越强,聚氨酯树脂占6%的钝化液具有更好的抗腐蚀性。

2.5 硫酸铜点滴试验结果分析

对试样的耐腐蚀性能进行了硫酸铜点滴试验,其中,A为空白对照,B为自制的试样,C为德国凯米特试样,D为德国汉高试样,E为日本怕卡试样,在放大镜下观察,记录硫酸铜液滴下金属板表面出现点蚀的时间,结果如表1所示。

表1 试样发生点蚀的时间

试样种类	试样 A	试样 B	试样 C	试样 D	试样 E
发生点蚀时间/min	0.2	5.0	3.0	3.0	4.5

由表1可知,未经处理的试样A表面很快出现颗粒状锈点,而经过钝化液处理后,金属板表面发生点蚀的时间都有所延长,试样B表面杂化膜的耐腐蚀性能最好。

2.6 复合膜硬度及附着力

对试样进行了膜层硬度及附着力的测试,结果如表2所示。

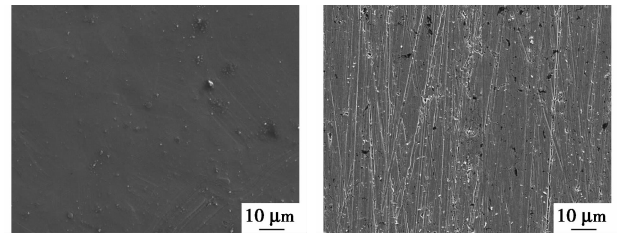
表2 试样膜硬度及附着力

试样种类	试样 B	试样 C	试样 D	试样 E
膜硬度/H	4	2	4	4
膜附着力/级	0	1	1	2

由表2可知,试样B表面硅烷复合膜的硬度最高,达到4H,附着力较强,为0级。试样C、D、E膜硬度稍低,附着力表现一般。

2.7 复合膜层表面形貌

试样B的表面形貌用SEM扫描电镜进行表征,结果如图5所示。



(a) 涂覆硅烷钝化液后

(b) 基体镀锌板

图5 镀膜前后铝板表面的电镜图像

从图5中可以看出,硅烷钝化液在金属表面形成了一层致密、均匀、连续的复合膜,对金属起到了良好的防护性能。

3 结论

以氨基硅树脂为原料,加入适量氟锆酸、硝酸铈、硝酸铝、氯化锌和聚氨酯树脂制备钝化液,涂覆于铝板表面形成的杂化膜结构致密,膜层硬度达到4H,膜与金属表面附着力良好,为0级,可显著提高金属的耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] LeManchet S, Landoulsi J, Richard C, *et al.* Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes[J]. *Surf Co at Technol*, 2010, 205: 475 - 482.
- [2] Dhoke S K, Khanna A S, Jai Mangal Sinha T. Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2009, 64: 371 - 382.
- [3] Arman S Y, Ramezanzadeh B, Farghadani S, *et al.* Application of the electrochemical noise to investigate the corrosion resistance of an epoxy zinc-rich coating loaded with lamellar aluminum and micaeous iron oxide particles[J]. *Corros Sci*, 2013, 7: 118 - 127.
- [4] Gonzalez-Garc Y, Gonzalez S, Souto R M. Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection[J]. *Corros Sci*, 2007, 49: 3514 - 3526.
- [5] 王雷,刘常升,安成强. 镀锌板上丙烯酸树脂复合膜的制备和表征[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2012, 24(3): 204 - 208.
- [6] 刘宁华. 6063铝合金有色钛盐转化膜的室温制备工艺及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011: 47 - 61.
- [7] 张金涛,杨春勇. 2A12铝合金表面铈盐掺杂硅烷杂化膜在3.5% NaCl溶液中耐蚀性能的电化学研究[J]. *金属学报*, 2008, 44(11): 1372 - 1377.
- [8] Romano A P, Fedel M, Deflorian F, *et al.* Silanesol-gelfilmaspretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cathoporetic coating[J]. *Prog Org Coat*, 2011, 72: 695 - 702.

(下转第87页)

1 实验

1.1 试剂和仪器

氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化钌(RuCl_3)、壳聚糖($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$)_n, 国药集团生产;多壁碳纳米管, 95%, 管径为 20~40 nm, 深圳市纳米港有限公司生产;Nafion 溶液, 美国 DuPont 公司生产;硅钨酸($\text{H}_4[\text{SiO}_4(\text{W}_3\text{O}_9)_4]$)水溶液、乙二醇, 国药集团生产;所用水均为去离子水。

超声波清洗器, KQ-50B 型, 昆山市超声仪器有限公司生产;电化学测试仪器使用 Gamay Reference 3000 电化学工作站。

1.2 催化剂的制备

将 115 mg 碳纳米管与一定量壳聚糖水溶液混合超声分散 30 min, 静置 8 h 后, 用去离子水抽滤 1 000 mL, 真空干燥后标记为 CNT-CS。将制备好的 CNT-CS 载体充分研磨并与一定量的硅钨酸水溶液混合超声分散 30 min, 静置 8 h, 用去离子水抽滤至 1 000 mL, 真空干燥后标记为 (CNT-CS)-SiW₁₂。混合氯铂酸(H_2PtCl_6)的乙二醇溶液, 氯化钌(RuCl_3)的乙二醇溶液和已制备的 (CNT-CS)-SiW₁₂ 载体, 超声分散 60 min 后调节溶液 pH 至 9, 微波加热 60 s。静置 12 h, 用去离子水抽滤至滤液为无色, 真空干燥后标记为 PtRu/[(CNT-CS)-SiW₁₂] 催化剂。

分别称取相同量只用壳聚糖修饰后的碳纳米管、相同量只用硅钨酸修饰后的碳纳米管和单纯无修饰剂的碳纳米管, 用同样的方法分别制得 PtRu/(CNT-CS) 催化剂、PtRu/(CNT-SiW₁₂) 催化剂和 PtRu/CNT 催化剂进行比较。

1.3 电化学测试

工作电极的制备: 混合 10 mg 催化剂、20 μL Nafion 溶液和 2 mL 无水乙醇, 超声分散 60 min。吸取 20 μL 浆液均匀滴在玻碳电极表面, 干燥后作为工作电极。

电化学测试在三电极体系的电解池中进行。参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极为铂电极。循环伏安(CV)测试、计时电流(CA)测试、线性扫描(LSV)测试以及交流阻抗(EIS)测试所使用电解液为 0.5 mol/L H_2SO_4 或 0.5 mol/L $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。

1.4 透射电子显微镜测试(TEM)

透射电镜(TEM)是对负载型催化剂形貌的一种测试手段, 对样品的表征可以直观看出样品粒子形貌、大小及分布。实验所用透射电子显微镜为日本电子公司生产的 GEOLJEM-1200EX 型透射电子显微镜, 其工作电压为 100 kV。

2 结果与讨论

4 种催化剂的 TEM 形貌结构如图 1 所示。基础型 PtRu/CNT 催化剂[如图 1(d)所示]中 PtRu 金属粒子分布明显不均匀且负载量少, 存在明显的团聚现象。而只经过壳聚糖缠绕[如图 1(b)所示]或只经过杂多酸沉降修饰[如图 1(c)所示]的碳纳米管上 PtRu 金属粒子负载量明显增大, 但分布相对不

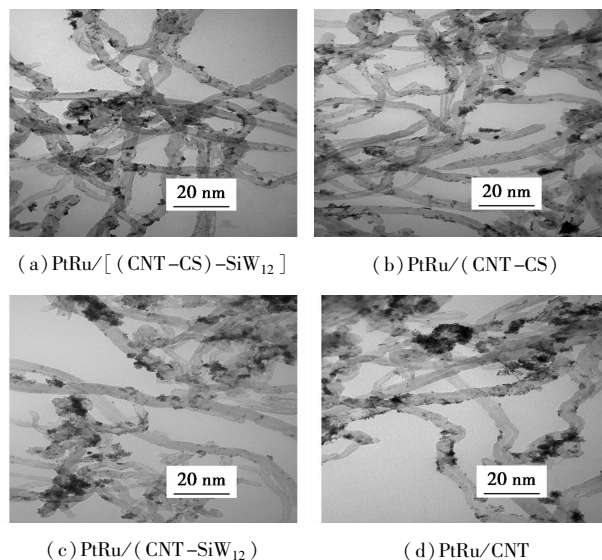


图 1 4 种催化剂的 TEM 形貌结构图

(上接第 85 页)

- [9] Touzain S. Some comments on the use of the EIS phase angle to evaluate organiccoating degradation [J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55:6190-6194.
- [10] 宣兆龙, 易建政, 杜仕国. 金属防腐涂料的研究进展[J]. *现代化工*, 1999, (4): 23-26.
- [11] 金志来, 杨建军, 张建安, 等. 聚氨酯防腐涂料研究进展[J]. *涂料技术与文摘*, 2008, (12): 8-11.
- [12] Chen Y P, Xu G Y, Guo T C, *et al.* Infrared emissivity and micro-

wave absorbing property of epoxy-polyurethane annealed carbonyl iron composites coatings [J]. *Science China-Technological Sciences*, 2012, (55): 623-628.

- [13] Xu B, Miao K Z, Yang J, *et al.* The research on anti-corrosion property of epoxy/polyurethane coating of magnesium alloys, in: Jiang Z Y, Han J T, Liu X H, (Eds.) [J]. *New Materials and Advanced Materials*, 2011, (1/2): 1262-1266.
- [14] 曾恩, 张三平, 周学杰, 等. 热镀锌板表面硅烷处理耐蚀性能的研究[J]. *装备环境工程*, 2010, 7(1): 22-25. ■