

分类号: TQ322.4

密 级: 公开

单位代码: 10152

学 号: 11208521601516

大 连 工 业 大 学  
工 程 硕 士 学 位 论 文

中文题目: 金属表面硅烷化处理技术在工业中的应用

英文题目: Application of silicon alkylation treatment  
technology on metal surface in the industry

工 程 领 域: 功能高分子材料

隶 属 学 院: 轻工与化学工程学院

研 究 生: 冀晓丽

指 导 教 师: 刘彦军 教授

郭 寅 高级工程师

2013 年 5 月

---

分类号: TQ322.4

单位代码:10152

密 级: 公开

学 号:11208521601516

大连工业大学  
**工程硕士学位论文**

中文题目: 金属表面硅烷化处理技术在工业中的应用

英文题目: Application of silicon alkylation treatment technology on  
metal surface in the industry

工程领域: 功能高分子材料

隶属学院: 轻工与化学工程学院

研 究 生: 冀晓丽

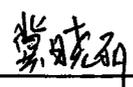
指导教师: 刘彦军 教授

郭 寅 高级工程师

2013年 5月

## 学位论文独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含其他个人或机构已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学生签名： 冀晓丽 

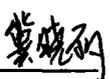
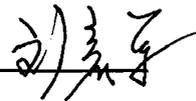
## 关于硕士学位论文使用授权的说明

论文题目： 金属表面硅烷化处理技术在工业中的应用

本学位论文作者完全了解大连工业大学有关保留、使用学位论文的规定，大连工业大学有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文，并且本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

是否保密（否），保密期至 年 月 日为止。

学生签名： 冀晓丽  导师签名： 刘彦军 

2013 年 5 月 20 日

## 摘 要

传统的金属表面防护处理技术如磷酸盐转化、铬酸盐钝化等技术对环境并不友好,随着当今环保呼声的日渐高涨,迫切需要研究新型绿色的表面处理工艺。其中金属表面硅烷化处理技术。因其独特的结构和优异的性能,被认为是传统方法最理想的替代处理技术。所以采用有机硅烷薄膜或其溶液对金属进行表面处理已应用于多种金属和金属合金的防腐蚀中。

本课题通过阅读大量的相关文献,对金属表面硅烷化处理技术的发展现状、发展前景及现有的工艺技术、设备技术、工程技术和在实际中的应用情况等进行了调研分析,与传统的金属表面防护处理技术相比,总结其优缺点,找出该技术现存的问题和不足,确定今后需改善和着重研究的方向。

研究表明,经硅烷处理后,金属基体与有机硅之间以—Me—O—Si—共价键形式结合,基体表面钝化,通过水解、缩聚、脱水缩合等化学反应,完成对金属表面改性处理。与其它有机涂料的表面处理技术相比有着令人瞩目的独特的优越性,其具备无污染、处理件耐蚀性好、与涂层结合牢固、处理过程无渣、常温可行、与原有涂装处理工艺相容等特点,具有环保、节能、低排放、低使用成本等优点,具有较高的应用价值。但是硅烷膜极薄(200nm~300 nm)。这限制了提供长时间腐蚀保护的能力,且不具有自愈能力。因此需重点研发低成本、环保友好、且具有自修复能力和更高耐蚀性的金属表面硅烷化处理技术,同时硅烷溶液的水解稳定性及防止硅烷失效等方面的理论研究也有待深入地研究。

硅烷作为新型环保前处理技术,在国际上已经得到广泛应用,我国的一些研究机构在本世纪初也开始着手这方面的研究,其作用机理、影响因素、制备方法已被广泛研究,并取得了一定的研究成果。目前这方面的研究主要应用于铝、锌、镁等金属或其合金领域,如在汽车零部件及家用电器等行业的应用。而在碳钢等工程材料中,还需要更进一步的研究发展。

关键词: 金属表面处理; 硅烷化; 硅烷膜; 有机硅; 硅烷的应用

## Abstract

Conventional metal surface protection treatment technology such as Phosphate conversion/Chromate is not green. With the growing emphasis on environmental protection. The new green surface treatment process is need to study. Metal surface treatment technology by silane is the ideal technology because of the unique structure and excellent performance. Now,the Silane treatment technology has been applied to a variety of metals and metal alloys in corrosion.

In this paper,the development status, growth prospects and existing technology, equipment technology, engineering and the application in the practical of Silane on the metal surface treatment technology were researched and analyzed. Compared With the conventional metal surface protection treatment technology, the advantages and disadvantages were summarized, the existing problems and deficiencies of the technology were find out,the improve and research direction in the future were identified.

The study shows that, after the silane treatment,-Me-O- Si-covalent bond was formed between the metal substrate and the silicone combination, passivation of the surface of the substrate by hydrolysis, polycondensation, and the dehydration condensation chemical reactions, modification treatment on the metal surface was completed. Compared with other organic coating surface treatment technology, it has unique remarkable advantages, such as with non-polluting, processing pieces of good corrosion resistance, coating is firmly bonded, non-process residue, feasible at room temperature, compatibility with original coating process ,etc. that is environmental protection, energy saving, low-emission, low use cost, has higher value in use . The silane film is very thin (200 nm to 300 nm). Which limits the ability to provide corrosion protection for a long time, and have not self-healing ability. the Therefore the metal surface silanization treatment technology which is low-cost, environmentally-friendly, and has self-repair capacity and higher corrosion resistance is

need to research and development .meanwhile the hydrolytic stability of silane solution and the methods to prevent the failure of silane has yet to be in-depth studied.

Silane as a new environmentally friendly pre-treatment technology, in the beginning of this century, it has been used widely in the international arena, some of our research institutions also begun to research in this area, its mechanism of action, influencing factors, the preparation method has been studied extensively, and have achieved some results of research. The research in this area is mainly applied to metals such as aluminum, zinc, magnesium or their alloys fields, such as auto parts and home appliances industries. In engineering materials such as carbon steel, also need further research and development.

**Keywords:** metal surface treatment; silylation; silane film; silicone; silane application

## 目 录

<b>第一章 金属表面处理行业概况</b> .....	<b>1</b>
1.1 金属表面处理的基本概念.....	1
1.2 金属表面处理发展历程 .....	1
1.3 金属表面处理的功能介绍 .....	2
1.3.1 提高金属表面的耐磨性能.....	2
1.3.2 提高金属表面的抗腐蚀能力 .....	2
1.3.3 修补金属表面的缺陷和磨损.....	3
1.3.4 提高金属表面的装饰效果 .....	3
1.4 金属表面处理的工艺方法 .....	4
1.4.1 物理方法 .....	4
1.4.1.1 碳氮共渗 .....	4
1.4.1.2 渗碳 .....	4
1.4.1.3 硼化处理 .....	5
1.4.1.4 氮化 .....	5
1.4.1.5 渗硫氮化处理.....	5
1.4.1.6 渗钒 .....	6
1.4.1.7 渗铬 .....	6
1.4.2 化学处理 .....	6
1.4.2.1 氧化处理 .....	6
1.4.2.2 磷化处理 .....	7
1.4.2.3 锆盐处理 .....	8
1.4.2.4 等离子处理 .....	9
<b>第二章 金属表面硅烷化处理</b> .....	<b>11</b>
2.1 有机硅烷简介 .....	11
2.1.1 有机硅烷的结构和种类.....	11
2.1.2 有机硅烷的特点.....	12
2.2 硅烷溶液的配制 .....	13

2.2.1 硅烷溶液的种类.....	13
2.2.2 提高硅烷试剂溶液稳定性.....	13
2.2.2.1 硅烷稳定性的影响因素.....	13
2.2.2.2 添加剂的研究.....	14
2.3 硅烷化机理.....	15
2.3.1 硅烷化成膜机理.....	15
2.3.2 硅烷膜防蚀机理.....	16
2.4.1 传统制备方法.....	17
2.4.1.1 刷涂、浸涂、喷涂法.....	17
2.4.1.2 溶胶—凝胶技术.....	17
2.4.2 改进的硅烷膜制备方法.....	17
2.4.2.1 纳米颗粒改性硅烷膜技术.....	17
2.4.2.2 形成硅烷和钼酸盐双层复合膜.....	18
2.4.2.3 形成硅烷和硅酸盐双层复合膜.....	18
2.4.2.4 形成硅烷膜和长链有机酸酯缓蚀膜的层状复合膜.....	18
2.4.2.5 形成稀土盐和硅烷双层复合膜.....	19
2.4.2.6 辅助电化学沉积技术.....	19
2.5 硅烷处理工艺.....	20
2.5.1 基材的选择.....	20
2.5.2 硅烷偶联剂的选择.....	20
2.5.3 工艺过程.....	21
2.5.3.1 脱脂剂清洗金属.....	21
2.5.3.2 除锈剂.....	22
2.5.3.3 水洗.....	23
2.5.3.4 硅烷处理.....	24
2.6 硅烷化处理的缺点.....	24
2.7 硅烷膜质量.....	25
2.7.1 腐蚀性能试验.....	25
2.7.1.1 盐水浸泡试验.....	25
2.7.1.2 硫酸铜点滴试验.....	26

2.7.1.3 Tafel 极化曲线测定 .....	27
2.7.2 膜硬度及附着力 .....	28
2.8 新型硅烷偶联剂的开发 .....	28
2.8.1 有机硅过氧化物偶联剂 .....	29
2.8.2 $\alpha$ -官能团硅烷偶联剂 .....	29
2.8.3 长链烷基的硅烷偶联剂 .....	29
2.8.4 二官能团的硅烷偶联剂 .....	30
2.8.5 新型高分子型偶联剂 .....	31
2.8.6 改性氨基硅烷偶联剂 .....	32
<b>第三章 硅烷处理的应用 .....</b>	<b>33</b>
3.1 有机硅应用现状 .....	33
3.1.1 在国内的应用现状 .....	33
3.1.2 在国外的应用现状 .....	34
3.2 硅烷处理的应用实例 .....	35
3.2.1 有机硅烷在镁合金中的应用 .....	35
3.2.2 有机硅烷在镀锌样中的应用 .....	35
3.2.3 有机硅烷在铝合金中的应用 .....	36
3.2.4 在汽车处理中的应用 .....	36
3.2.5 灭火器筒体内外粉末涂装 .....	37
<b>第四章发展趋势 .....</b>	<b>38</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>41</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>44</b>
<b>硕士期间发表论文 .....</b>	<b>45</b>

## 第一章 金属表面处理行业概况

### 1.1 金属表面处理的基本概念

随着世界各地技术经济持续发展和进步,金属表面处理越来越受到各行各业的重视和亲睐,该处理技术是指通过对金属表面进行加工以达到改善金属表面性质的技术。主要是指通过采用化学的或物理的方法清洗金属的表面<sup>[1]</sup>,像物理方法如脱脂、去垢、除锈,化学方法如对金属表面的带锈处理、防锈和塑性加工、缓蚀,如镀膜、涂蚀、磷化、钝化等。

金属表面经过处理后,构件及设备的使用周期延长了,提高了防腐性能,增长了贮存时间,金属产品性能改进,加工条件得到了改善,提高了产品的质量,装饰效果得到了改善等。改进产品的性能和金属的防腐是其核心问题。因此,各国不仅广泛寻找方法简单、价格低廉、方便操作的金属表面处理方法,并且正在不断努力更新这项处理技术。

### 1.2 金属表面处理发展历程

人们使用的金属表面处理技术有着悠久的历史,中国早在战国时期便已经开展了钢的淬火。使得钢表面变得坚硬,使用类似的技术在欧洲也有着悠久的历史,表面技术的迅速发展是从19世纪工业革命开始,近年来发展更为迅速。

表面工程的概念最早于1983年提出。同年,英国伯明翰大学在英国沃富森学院表面工程研究所建立,《表面工程》国际刊物发行于1985年,1986年国际热处理联合会更名为热处理及表面工程联合会,这些重要事件都标志表面工程技术在国际上的快速发展。同样,在国内表面工程技术也得到了飞速发展,其标志为中国机械工程学会于1987年建立表面工程研究所,《表面工程》杂志在1988年出版(由国家科委1997年更名为《中国表面工程》正式批准),目前已发展成为跨表面工程摩擦学,材料科学,物理,化学界面力学和表面机械材料失效与保护,金属热处理,焊接,防腐和保护,光电子科学及其他边缘性综合性学科的复合学科<sup>[2]</sup>。

表面处理技术是可以用来防腐蚀,耐磨损,修复,加固,装饰等的表面处理技术。

在光，磁，电，声，化学，热，生物等方面的也有应用，基样除金属材料可以参与外。还包括有机高分子材料，无机非金属材料 and 复合材料，中国自第六个五年规划以来。推广应用表面工程技术在设备的维护和制造领域取得了数亿元的经济效益，表面工程的发展是国家的能源和材料在95规划建议的主要措施之一。并被列为节约能源和材料的示范项目，国家发展计划委员会已决定建立全国表面工程技术研究中心。也包括在国家自然科学基金项目，优先资助材料表面改性领域的基础研究，对其作为传统材料的性能进行了优化。一些知名专家预测，表面工程将成为主导产业的关键技术之一。

### 1.3 金属表面处理的功能介绍

对金属表面进行加工，以便达到改善金属表面的物理或化学性质的目的。金属表面处理技术用途广泛，种类较多。现就它们的主要用途，举例简单说明。

#### 1.3.1 提高金属表面的耐磨性能

物理气相沉积，电镀，化学镀，热喷涂，化学气相沉积，扩散处理等的是常用的一般方法。具有代表性的事例有刷镀半光亮镍层的塑料模具；，镀硬铬层的轧辊；刀具的离子镀氮化钛层；机械零部件的表面的化学镀镍；渗氮层的高精密传动齿轮及轴；镍硅碳化物复合电镀层和复合镀镍金刚石层、硼化物层；犁，耙等农业机械、飞机燃油泵转子部件等离子喷涂层以及火箭喷嘴等离子喷涂耐磨碳化硅涂层<sup>[3]</sup>，都取得了良好的效果。近年来，激光上釉，离子注入，离子束混合已逐渐被使用在金属表面处理行业，以提高其耐磨性。

#### 1.3.2 提高金属表面的抗腐蚀能力

表面处理技术较常用的方法有化学镀，电镀，渗镀（扩散处理）和热镀（热浸镀），搪瓷涂料（油漆），热喷涂，化学气相沉积，物理气相沉积和化学转化处理。如热镀锌钢样耐大气腐蚀性能；用于抗酸食品，含硫的食物腐蚀的镀锡钢样，热喷涂铝合金组件作为电视塔；作为公路护栏的热镀锌组件；代替高镍和铬的镀铝低碳耐热钢，化学反应器表面搪瓷层，在焊丝表面电镀铜层，金属家具表面的涂膜；铁硼磁体表面镀镍层；化

学储氢金属材料表面镀覆镀铜层，电镀锌钢样表面的铬酸盐转化膜；飞机燃烧器的热喷涂层，以及等离子喷雾复合涂层的涡轮叶片。在最近几年，还研究了激光上釉，离子注入和离子束混合等表面处理技术，以提高金属表面的耐腐蚀性能。

其中，离子注入技术是把高能离子射入到金属表面上，形成表面合金层的，从而改变了其表面性能的表面处理技术。激光釉用激光束扫描，在金属层的表面熔化，然后用快速冷却的方法<sup>[4]</sup>，以使表面呈晶粒尺寸小，或呈玻璃状表面组织处理技术。离子束混合是离子束轰击的方法，在金属基样和表面的涂膜（层）界面两侧原子彼此混合，并产生一个新的表面合金膜的处理技术。

### 1.3.3 修补金属表面的缺陷和磨损

热喷涂，电镀，电刷镀是常用的修补金属表面的处理技术。热喷涂在航空航天工业中，已经广泛应用于航空和飞机设备零件和组件的补丁，如压缩机转子，涡轮机叶片楔形气缸，气体密封，导弹挂钩，燃料喷嘴以及火箭轨道等。在其他工业部门，热喷涂技术也被普遍用于修复磨损的零件。刷镀是相对廉价的手段作为修复金属表面磨损。特点是操作简单，灵活，适合于现场维修服务，尤其是为大型，精密设备无需拆卸维修现场，有其独特的优势。电镀技术已被广泛用于修复部分返工的差的零件，与工件表面的磨损，凹坑和麻点腐蚀等缺陷。当反向电流时，也可以被用于去毛刺和金属蚀刻。电镀技术已成功地应用于大型造纸机，大型机床导轨，挤压机主活塞维修，修复厚度达3mm。电镀技术也被成功地用于修复如船舶和汽车曲轴的磨损部位。

此外，不锈钢渗硼，可以用作反应器的屏蔽材料，银镀敷层可用于改善金属部件和元件的导电性、热传导性；铅-锡合金镀层的厚度可以用作减摩轴承；锡铅合金电镀可以改善电子装置的铜导线的可焊性<sup>[5]</sup>；磷酸盐类转化膜，可以提高导线拉拔加工时的润滑性。

### 1.3.4 提高金属表面的装饰效果

为提高金属表面的装饰效果，喷砂，化学机械抛光，机械研磨，化学抛光，化学蚀刻，电化学抛光，电化学蚀刻，绘画，电镀，物理气相沉积和化学转化处理是常用的表面处理技术。应用实例具有代表性是不锈钢丝纹样；不锈钢镜面样；不锈钢雕刻样；不锈钢彩色样；镀仿金层的金属表面；彩色铝制品有机涂层钢；钟，外壳表面离子镀金的

氮化钛层；电镀锌产品的表面彩色钝化膜；钢样零部分的黑色镀镍层、镀黑铬层。

据统计，世界上每年因为腐蚀而报废的钢铁制品的总量，大约相当于钢铁世界年产量的三分之一。因此，如何运用表面处理技术，来延长金属制品的使用寿命，对推动经济建设具有重大的意义。

## 1.4 金属表面处理的工艺方法

### 1.4.1 物理方法

#### 1.4.1.1 碳氮共渗

碳氮共渗是向钢表面同时渗入碳和氮，可在液态熔盐中或在气态中进行。液态下浸浴（即氰化），用50%左右的氰化钠加食盐和碳酸钠组成氰化盐混和物，熔盐中的氰化钠很容易蒸发，同时因氧化而迅速分解，而食盐不挥发所以使蒸汽压力降低<sup>[6]</sup>，同时减小氰化钠与空气的接触而抑制氧化。反应生成的CO、N与钢表面作用，同时将碳和氮渗入表面而得到硬化薄层。当在气态下进行，采用烃类蒸汽、甲烷和氨的混和气体。氮是由于氨的分解而游离出来的，碳则是由于烃链的断裂或由一氧化碳的反应形成二氧化碳而游离出来。实验表明，基体材料经碳氮共渗处理后，耐磨能力有明显的提高。

#### 1.4.1.2 渗碳

该工艺主要用于加工低碳合金钢和低碳钢凸轮，齿轮以及轴类零件磨损。最常见的是气体渗碳，但也有用液体，固体或等离子体状态的。渗碳的工艺Fe和C不直接反应，但Fe和渗碳气体介质中生成CO或CO<sub>2</sub>，CO在碳钢表面分解并渗透在钢表面，钢的渗碳层的深度和渗碳反应的钢材、温度、渗碳剂和时间有关。

深度0.5毫米至1.5毫米范围内。渗碳层中的碳含量为0.85%至1%是合适的，总的碳量过高时，从晶界的碳释放游离出来，呈现网络组织而使表面脆性，渗碳层在基片上脱落下使得耐磨能力下降。基体钢含有硅，铝，镍，钴，铜，磷，硫等元素基体时，从而使产品的表面碳含量降低，基样含有铬，钼，W，V，钛和其他元素<sup>[7]</sup>，这些元素与碳反应形成的碳化物使表面碳浓度增大。此外，基体钢含有铜，锰，铬，钴等时，可以增加硬化层的深度，但是含有硅，铝，钛等元素时可以减少硬化层深度。常用的渗碳气

体, 例如甲烷, 乙烷, 一氧化碳, 天然气和丙烷等。

#### 1.4.1.3 硼化处理

二硼化物处理有气体处理渗硼, 液体渗透硼(盐)和固态渗硼三种方法。通常钢由硼化后可达到极高的表面硬度, 上层为 FeB 硬度可达 HV2000, 下层为 Fe<sub>2</sub>B 硬度可达 HV1500。测试表明单相的 Fe<sub>2</sub>B 相对磨损能力比双相高。

固体硼化处理温度大约在 850℃~1 000℃之间, 处理时间短, 有的只有几十分钟, 也有几个小时的, 渗硼层比较浅<sup>[8]</sup>, 通常为 0.05 毫米至 0.2 毫米。产品的抗磨损能力和基体钢和组件有关。硼化部件磨损寿命高, 但由于变形大和难以精加工磨削, 特别是渗硼层脆性使得渗硼的应用受到一定的限制。B<sub>2</sub>C 被研究作为催化剂在固体硼化剂添加, 由于催化剂的增加, 和钢中含有的合金元素的含量的增加, 对所产生的单相的影响就越大。

#### 1.4.1.4 氮化

渗氮是钢元件被放置在氨的混合物中加热至 540℃左右, 氨分解自由氮原子, 氮原子在钢表面的由外向内扩散的方法, 由此形成的氮化物层的有良好的耐磨性, 表面硬度可达 HV1200, 耐腐蚀性好, 耐疲劳性高, 常用于高速齿轮, 杂志, 螺杆挤出机的机械部件的表面处理。如果这些元素如 Ni、Co 等存在于基体材料, 它是难以通过氮化物在表面硬化的。对于钢中含有铝, 铬, 钛, 锰, 硅和其他元素的, 氮化的表面可以是相当令人满意的硬化表面。除气体氮化外, 盐浴氮化处理的整个过程是类似的熔盐浴中, 用于氰酸酯的活化物质的气体渗氮, 氮为扩散元素, 也有少量的碳量, 处理时间很短, 通常在 30~120 分钟。等离子渗氮, 也被称为辉光放电渗氮, 在真空炉中处理, 则处理气体可以是氨或氢气和氮气的气体混合物中, 处理温度高于 700℃时, 零件的变形小, 可用于铁, 镍, 钴和钛合金。

#### 1.4.1.5 渗硫氮化处理

渗硫、渗硫氮化处理在盐浴中进行。将工件在 200℃的低温下的硫化盐电解浴中渗硫, 而所谓的渗硫氮化处理在约 570℃的硫酸盐并氰酸酯混合盐浴中渗硫氮化, 渗硫处理的钢部件, 表面硬度不改变, 在摩擦面上一层薄薄的硫化铁在表面层中形成但形成了一层低抗剪强度的表面膜<sup>[9]</sup>, 就像硫系物添加剂作为润滑剂使用一样。渗硫氮化处理后的多孔质薄膜层(具有约 8 微米到 4 微米的厚度)和高硬度的相邻致密层可用作保留润滑剂,

钢或铸铁中高硬度 (HV900~HV1 100) 的多孔质和薄薄的一层硫化物的存在下, 使摩擦表面是在稳定状态下减少磨损阶段的磨损量, 以提高耐磨性。同时处理后的零件的尺寸变化也是是非常小的, 没有进一步的加工, 特别适用于混合摩擦或边界摩擦为主的摩擦实例如柴油发动机气缸套, 凸轮-挺杆机构, 导轨等。除了上述的铆接加工, 加工后的扩散过程, 例如渗硅, 渗铝等。硅氧烷表面处理方法是具有前途的, 因为硅和硅铁耐磨性强。

固态渗硅的方法应该是 900 至 1000 摄氏度下碳化硅或硅粉末加氮渗硅。气体渗硅, 使用四氯化硅和氢的混合气体<sup>[10]</sup>, 但这种方法不是硅的扩散渗透, 但主要是硅和铁基团的取代反应, 一般没有实用价值。渗铝是将作为扩散剂的铝粉末和氧化铝的混合物, 被嵌入的钢元件中, 并加热到 800℃~1 000℃下在氢气中进行的。可以用铝的载体的氟化铝和三氯化铝, 加速铝的扩散渗透, 在钢表面形成的铁-铝-铁的合金层。铝层的厚度为约 0.3mm 时, 耐高温, 抗氧化, 寿命有普通钢的 4 倍以上, 在室温下有较优的防腐蚀和防锈性能。

#### 1.4.1.6 渗钒

渗钒温度通常为从 900℃到 1000℃, 常用在冷镦模模具和要求耐磨损和耐腐蚀的部件上。渗钒层具有 HV1850~HV3380 的极高硬度, 优异的耐磨性, 优异的抗胶合性能, 在硫酸, 磷酸等的水溶液中, 具有良好的耐腐蚀性。在摩擦氧化和磨损中, 渗钒表面具有优良的配对性能。

#### 1.4.1.7 渗铬

渗铬将工件加热到 900℃~1 000℃之间, 1h~6h 后, 表层获得基体间的缓冲过渡层及单一的铬扩散层, 使得表面就、形成具有高硬度, 高耐腐蚀, 抗高温氧化性提高, 高耐疲劳性碳化铬扩散层。

### 1.4.2 化学处理

典型的表面化学处理还有氧化和磷化处理。

#### 1.4.2.1 氧化处理

黑色金属的氧化过程在这不重复, 但众所周知的, 氧化膜具有保护表面的功能。铝

表面的氧化,可以提高耐磨损性和耐腐蚀性,采用阳极氧化法在表面形成多孔氧化铝膜,在其表面上再复合一层聚合物(例如,聚四氟乙烯,尼龙等)的复合层,则会有多个表面的保护作用,也可用于无油润滑的表面。

#### 1.4.2.2 磷化处理

许多化学转化处理过程中,由于表面磷化处理工艺简单,操作方便,成本低,灵活所以占有重要地位。

磷化含有磷酸,磷酸盐和其它化学品的稀溶液加工处理金属,金属表面与溶液中的磷酸,磷酸盐介质起化学反应,形成了一层完整防蚀作用的表面膜,作为主要成分的不溶性磷酸盐的稀溶液磷化处理后形成的化学转化膜,具有优异的物理和机械性能。基材强度,硬度,弹性,磁性,延性保持不变,由于形成一个均匀且致密的磷酸盐涂层,金属表面它的性能大大提高。金属磷化技术已有超过百年的历史,现已广泛应用在汽车行业,军工,电器,机械方面等领域,其主要目的是防锈,耐磨,抗摩擦,润滑,绘画相关,尤其是在金属表面涂装的领域<sup>[11]</sup>,约为磷化工业总用量的60%至70%的量。涂装前磷化技术是金属前处理涂层中的一个必不可少的步骤,可以显著改善涂层的粘附性,保护行,是关键技术,以确保涂层的质量,以及在汽车,家电,机械生产的必要的技术中磷酸盐处理,该技术可以应用到各种各样的黑色金属材料、锌及其合金、铝及其合金。最早并且最广泛使用的磷化处理是钢铁的磷化。

国内较为成熟的金属表面处理方法是使用磷酸盐磷化,是金属材料防腐蚀的重要途径之一。磷化重要的目的是提供保护,防止基体金属膜腐蚀的基础上,以改善涂层的附着力和耐腐蚀性,耐腐蚀,抗摩擦的金属加工润滑。在国内和国外随着磷化处理工艺的发展,尤其是在金属制品涂装工艺不断变化的的今天,电泳涂装,静电喷涂有了广泛的应用、研究和开发,在室温下磷化液工件表面处理薄膜工艺发展总的趋势。室温低膜磷化主要有锌、铁二种。目前,低温磷化锌是更常见的,但所需的处理槽,处理操作比较复杂,并有一定的加热能力的缺点。磷酸铁溶液的耐腐蚀性、以防止底部的腐蚀扩散能力较锌系少,但其突出的优点是磷酸盐涂层薄,高的孔隙率,粉末涂料和油漆相互咬合非常牢固,为无定形的膜并且具有防水性的膜,因此涂层膜不容易起泡。常温铁系磷化受到人们重视。

磷酸盐处理将金属部分置于磷酸二氢钾水溶液浸泡<sup>[12]</sup>,表面上的摩擦重叠层有磷酸盐的覆盖。根据不同的盐浴的成分,形成液晶层或者非晶体层薄层。薄薄的一层磷酸盐

基质金属具有较高的粘合强度，并且能够防胶粘。混合摩擦或边界摩擦下，磷化处理可以提高零件的耐磨性。对于准双曲面齿轮，磷酸盐处理可以提高约40%的胶合载荷。运用经磷化处理后的齿轮有加速磨合作用。

#### 1.4.2.3 锆盐处理

锆盐技术是一种基于氟锆酸为基础的纳米技术，它可以在一个干净的金属表面形成纳米涂层，但其形成机制的研究报告并非详尽无遗。一般认为，该处理剂氟锆酸( $H_2ZrF_6$ )，与该金属表面上的氧化物反应，以形成复合材料产品，干燥后，该产品是一种形成在金属上的高密度结构的沉积纳米陶瓷化学转化膜<sup>[13]</sup>，如图一所示，它的表面的隔阻性极强，并与金属氧化物和随后的有机涂层有良好的粘附性，金属表面涂层的抗腐蚀能力提高，可以显著地延长其耐腐蚀性能的时间。

锆盐和硅烷前处理技术的共同特点是，它们可以在室温下操作（节能），无磷无渣的重金属离子（绿色环保），处理时间短（快速膜），不需要调和钝化（较低的成本），膜薄（处理区域大），膜的质量等于或优于现有的磷酸盐处理过程。综合成本低于磷酸盐，可完全替代磷酸盐，不与现有涂层工艺和设备的冲突，没有旧生产线的改造，只需更换槽液就可投产。不需要增加废水处理成本（无重金属排放、无磷、无渣），是一种环保无污染的前处理技术。

据报道，德国汉高公司(Henkel)的纳米陶瓷锆盐前处理产品已在国内外汽车、家电、办公的家具、五金器材等行业中得到了应用。德国的凯密特尔公司(Chemetall)开发了新型的硅烷技术；美国University of Cincinnati的教授提出了将硅烷偶联剂产品应用于金属表面的处理，并做了大量的研究开发工作，推出了ECO等系列的硅烷的前处理剂，并且和杭州的五源公司进行了合作，目前该技术已经应用在汽车的零部件、家电和机电等行业中。

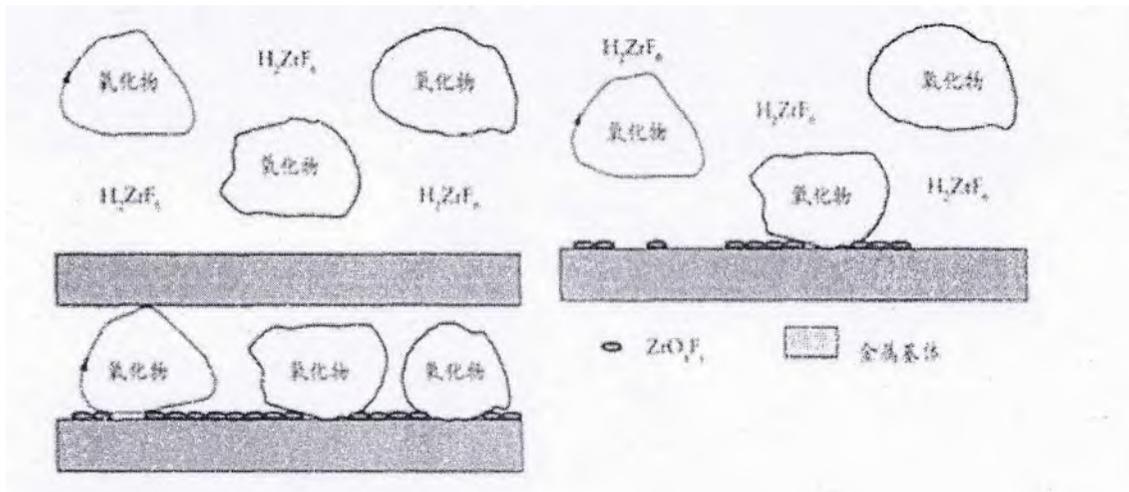


图 1.1 锆盐处理技术

Fig1.1 Zirconium salt processing technology

氧化锆转化膜技术是金属表面处理技术最新发展方向之一，是一个预加工产业，具有节能，环保，成本低，操作简便等磷化技术无可比拟的优势。目前，新的氧化锆转化膜技术已在实验室成功的完成，生产试验正在进行。金属氧化锆转化膜厚度的表面一般是0至35纳米的范围，无定形氧化锆纳米陶瓷涂层与金属表面以及随后的油漆涂层具有良好的密合性的，耐腐蚀性极佳。

氧化锆转化膜的主要形成在金属表面上，一般使用溶胶-凝胶法处理形成。溶胶离子通常是溶剂化的，胶束交叉连接在一起形成三维网状结构<sup>[14]</sup>，可以把大量的溶剂机械的包装聚集在内部，以便使它不再流，就变成了半固体的状态，这是一种凝胶的溶胶颗粒，胶体溶液中的密度大于该溶液的密度，在重力作用下，溶胶颗粒在溶液中有下沉的趋势，为使胶体的沉积速率大于扩散速率，可以改变一些参数，该溶液中的胶束的扩散凝结沉淀在的金属表面上，淀积的氧化锆陶瓷膜作为纳米涂层，

该反应形成一种“ $ZrO_2-Me-ZrO_2$ ”结构的溶胶粒子，溶胶粒子具有很强的凝聚力。根据溶胶-凝胶原理，随着反应的进行，氧化锆溶胶的结构交联密度的增加，继续结块、沉积直到纳米氧化锆陶瓷转化膜形成。新的氧化锆转化膜的性能非常接近现有的锌的磷酸盐涂层的质量标准，在相同的技术的条件下，氧化锆处理和磷化锌处理两个过程可以视为等同。在未来的几年中，新的氧化锆转化膜技术将被广泛使用在汽车涂装生产线。

#### 1.4.2.4 等离子处理

除了铬盐和硅烷技术系统的不断更新和发展，必须不断开发新的、更环保经济的、方便的可代替工艺，如较低的涂层孔隙率等离子喷涂技术。目前，道康宁常压等离子体液相沉积技术将等离子体与液相沉积结合，在各种材料的表面形成薄膜功能涂层（如疏油，粘接剂，亲水性共聚物的表面的导电性表面涂层）取代的涂装前处理工艺。

但是，随着当今环保呼声的日渐高涨，迫切需要研究新型绿色的表面处理工艺。其中金属表面硅烷化处理技术被认为是传统方法最理想的替代处理技术。

## 第二章 金属表面硅烷化处理

硅烷处理相比于传统的磷酸盐处理有几个优点：无有害的重金属离子，不加热，不含磷；硅烷处理的处理时间短，容易控制；不产生沉淀物，较少的处理步骤<sup>[15]</sup>，省去了表面调整过程；槽液可以被重复使用，有效地提高在金属基材上的涂料的粘附性；铁，镀锌钢，铝和其它金属产品可以在同一条生产线进行处理。因此有望彻底取代金属表面磷化和铬酸盐钝化处理，是一种环保型的新的金属表面处理技术，适用于冷轧样，镀锌样，铝，铜等各类金属表面处理，金属表面硅烷处理是金属表面处理最新的发展方向，金属表面硅烷处理完全符合环保的发展要求。

### 2.1 有机硅烷简介

#### 2.1.1 有机硅烷的结构和种类

有机硅烷技术是具有绿色特色的有机和无机材料相结合的硅烷化学技术，可以同时产生与极性物质和非极性物质相应的结合力<sup>[16]</sup>，以提高附着力在金属表面，并最终到达金属制品的的防腐蚀效果。

可以分为两种结构，单硅烷和双硅烷，这取决于有机硅烷的官能团的数量与该硅烷。以单硅烷说明，例如，单硅烷结构式  $X_3Si(CH_2)_nY$ 。其中 Y 是非水解性的有机基团（如烷基，氨基，苯基，乙烯基，环氧基，巯基等），且 X 是可水解基团（如甲氧基，乙氧基等）。烷氧基，由其性质可知，它能定量水解生成醇基，即硅烷醇基，这样我们就可以在金属表面上的金属氧化物或羟基基团的表面形成稳定的硅氧键，从而形成一个密集的网络状有机硅烷膜。当水解不完全时产生很强的胶粘合力的  $Me-O-Si$  的共价键。与  $Si-O-Si$  键一起有效地防止了腐蚀性介质的渗透，奠定了防腐蚀基础，有很好的保护金属表面功能，起到防腐蚀的作用。正因为 X 和 Y 是具有不同特性的两种类型的反应活性基团，硅烷结构中存在，因此硅烷把无机和有机材料的两个性质不同的材料粘合在一起，从而有效地提高了金属表面的结合力强度，也提高材料的耐腐蚀性。如下图所示是一些有机硅材料的生产流程

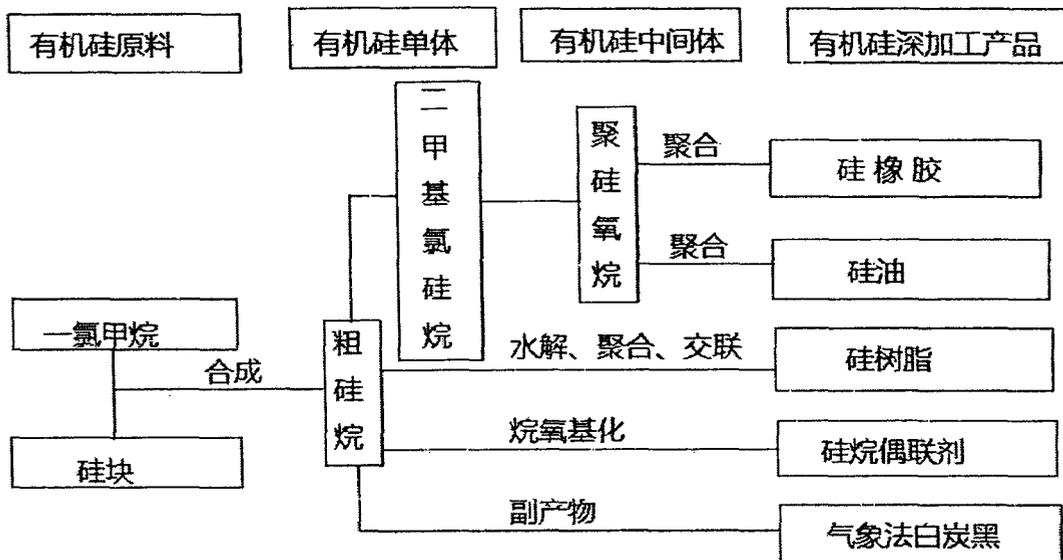


图 2.1 有机硅材料生产过程

Fig.2.1 Manufacturing progress of organosilicon materials

### 2.1.2 有机硅烷的特点

有机硅烷作为硅烷化合物具有独特的结构<sup>[7]</sup>，无论无机或有机的有更好的接合强度。使得金属的表面上具有优良的涂层，形成的薄膜保护膜对金属表面有防腐蚀效果，可以得到适当的处理。它具有以下特点：

(1) 硅烷与金属表面形成牢固地共价键。形成大量致密的 Me-O-Si 和 Si-O-Si 键的共价键，要达到的硅烷与金属牢固地结合在一起的效果。

(2) 涂层以提高在金属基材之间的结合力的，以提高耐腐蚀性。金属表面处理使用硅烷溶液，通过两步浸渍法制备交联的两层膜，极大地提高了金属和基体间的结合性能，它的耐腐蚀性也大大提高了，在用硅烷溶液处理的金属涂层与铬酸盐转化膜或磷酸盐转化层相比，它的的防腐蚀效果是相当好的。

(3) 有容易控制的温度 (60℃~200℃)，容易掌握的沉积时间 (0~30 分钟)；

(4) 节能，无磷，无镍铬和锰等重金属的离子，符合绿色倡导。

(5) 简易的硅烷处理的工艺与设备。表调槽只需在原有的磷化工艺进行洗罐，也可以空缺。后处理设施，如电泳，喷漆等，可以降低能源消耗和成本。

## 2.2 硅烷溶液的配制

### 2.2.1 硅烷溶液的种类

硅烷有疏水型和亲水型两类。

对于亲水型的硅烷，需要大量的去离子水加以辅助溶解。以配制固含量为20%的硅烷溶液为例说明。

将N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷与去离子水按比例混合，在80℃的水浴锅中反应3个小时，经水解缩聚得固含量为20%的氨基硅树脂。

N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷和3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷按质量比9:1混合，再与去离子水按一定比例混合，在80℃的水浴锅中反应3个小时，经水解缩聚得固含量为20%的环氧改性硅树脂（10%）。

N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷和3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷按质量比8:2混合，再与去离子水按一定比例混合，在80℃的水浴锅中反应3个小时，经水解缩聚得固含量为20%的环氧改性（20%）硅树脂。

以上述方法制得的硅树脂溶液在某些情况下可以用于金属涂覆前的表面预处理，提高金属表面对有机涂层的胶黏性是主要目的，其成膜厚度约4~10微米，有时可直接用作金属表面涂层来保护金属。

### 2.2.2 提高硅烷试剂溶液稳定性

目前硅烷试剂在与金属匹配问题上的研究国外有明显的进展，但由于硅烷试剂的特点，硅烷溶液的稳定性一直是这项技术实现工业化急待解决的问题<sup>[18]</sup>，国内外这项工作的进展不大。本文通过研究影响硅烷水解液稳定性的因素，找出其一般规律，特别研究了稳定添加剂对SA使用液的稳定性的改善；并通过使用相应的溶液处理样片，验证溶液稳定性对SA膜的耐蚀性及后续工艺的影响。以期使这项技术能够广泛地应用于工业领域。

#### 2.2.2.1 硅烷稳定性的影响因素

除了由结构本身的特征影响硅烷溶液的稳定性，而且还受该溶液的温度、该溶液介质、pH值的影响。目前一般选择三个硅烷化试剂 SAA1, SAA2, SAC 进行研究，溶液的

pH 值 3.8-4.4 相对稳定。随温度的升高, 硅烷溶液稳定性降低, 乙醇就可以解决分散液问题, 决定使用乙醇作为共溶剂<sup>[19]</sup>, 制备的硅烷使用液体加入混合溶剂中。正确选择的添加剂可以提高溶液的稳定性, 是一个更灵活的解决稳定性的方案, 是解决溶液稳定性的突破口。

### 2.2.2.2 添加剂的研究

表2.1 不同添加剂对溶液状态稳定时间的影响

Tab.2.1 The influence of different additive on the solution is stable time

添加剂	SAA1	SAA2	SAC
无添加剂	6	12	8
无机强酸弱碱盐	1	2	15
无机强碱弱酸盐	0.5	0.5	8
多元醇类化合物	7	17	>40
酚类化合物	4	10	>40

由表2.1可知

选择的0.1%至5%的碳酸钠和氯化铵作为一个附加的成分, 观察硅烷溶液状态的变化。添加强酸弱碱和弱碱弱酸盐溶液的稳定性下降, 无机盐加入到体系中, 也有与使用酸或碱以调节溶液的pH值类似的效果, 但是这不是无机盐带来的唯一影响, 如等离子效应、溶剂化的效应也是添加的无机盐早晨的, 因此, 综合考虑SA通过添加无机盐, 对体系的稳定性是不利的。

#### 多元醇

多元醇作为在系统中不参与反应的多羟基化合物, 可以形成大量的氢键, 氢键的存在下, 硅烷醇的溶液也可以稳定地存在, 从而使硅醇基的缩合反应概率大大降低。加入甘油的体系稳定时间较不添加的相比, 有一定的提高, 在反应系统中不参与放映, 它的作用是一个简单的物理过程, 对反应的硅烷系统本身不具有任何效果。

不损坏电导率的测定和干扰水解SA系统的平衡, 使用乙醇和水的混合溶剂, 加入不同的添加剂, 在不同的pH条件下进行测试<sup>[20]</sup>, 相应的硅烷溶液的电导率随时间的变化规律, 结果表明, 有添加剂的电导率有显着的效果, 系统的电导率呈现先上升后下降的趋势, 和原来的溶液电导率的趋势相比, 上升和下降的速度已经明显放缓, 说明这可减缓

水解和缩合反应。

### 酚醛

通常使用的聚合物链转移反应的聚合抑制剂缓凝剂的酚类化合物，能有效地抑制聚合反应的发生。酚类化合物在体系中吸收氢原子，氢离子的数量减少，能减少其进攻硅醇基的机会，而不是通常情况下的先吸收氢离子，形成酚氧自由基的，从而与其他的自由基耦合终止机制。由于吸收氢离子，并因此也抑制硅烷进行水解。在本系统中的酚类化合物作为阻聚剂类添加剂被认为是不好的。

## 2.3 硅烷化机理

### 2.3.1 硅烷化成膜机理

硅烷的表面处理工艺的简要描述如下：

- (1) 硅烷以水解的形式，通常是在水溶液中以形成硅烷醇。
- (2) 当金属浸渍在硅烷溶液中，因吸附作用使水分解成氢和氢氧根离子，从而使金属发生溶解。
- (3) 溶解的金属层使得金属界面在高 pH 值的环境中。
- (4) 水解后的硅烷的羟基基团与这些金属的氢氧化物由于氢键吸附在一起，并且最终脱水缩合形成的 Me-O-Si 的界面<sup>[21]</sup>，从而使硅烷迅速吸附在金属表面上。金属表面上不具有羟基基团的，难以发挥相应的作用或效果。
- (5) 在同一时间，在高 pH 值环境下，硅烷在金属表面继续发生吸附和缩聚反应，最终形成具有三维网状结构的 Si-O-Si 键的硅烷膜，如下图。

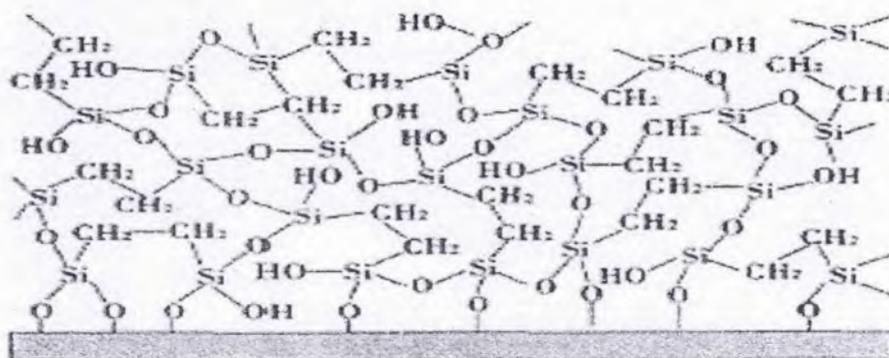


图2.2 金属表面硅烷成膜模型

Fig.2.2 Model of the silane film on metal surface

硅烷在金属界面形成的Si-O-Me共价键，因此，较简单的沉淀粘附或氢键吸附，硅烷和金属间有非常强的吸附力，同时，附着在金属表面的硅烷之间的-SiOH基团结合形成三维网状结构的硅烷膜，所形成的硅烷膜在干燥过程中和之后电泳漆或喷粉过程中，通过有机官能团之间的交联缩聚反应结合在一起，形成一个强大的化学键<sup>[22]</sup>，并最终形成固体薄膜结构。因此，相对于磷酸盐，硅烷是更加坚实的基体和涂层的组合。简而言之，硅烷是金属基样和有机涂层之间的桥梁，

应用的基础是，反应性官能团的硅烷可以有很多种。前处理的过程中，取代的烷基硅烷的金属原子，化学结合在金属的表面上，同一时间，硅烷上的有机官能团和有机涂层发生交联反应，牢固地结合在一起，如氨基硅烷的反应就是氨基硅烷在金属基材和涂层之间的偶联反应。

### 2.3.2 硅烷膜防蚀机理

涂料的防腐蚀机理，涂层的目的是装饰性和耐蚀性，其机理如下：

- (1) 抗渗透机理，涂层是一种金属/腐蚀介质的阻挡层，以防止腐蚀介质的渗透；
- (2) 改善界面电阻，大部分的金属/腐蚀性介质组成的电化学腐蚀通过有机涂层界面降低电阻，减少电化学腐蚀的表面面积，
- (3) 涂料添加防锈剂，使用钝化和阴极保护达到防腐蚀的目的。

硅烷与铬钝化膜的腐蚀机理不同，后者改变所述金属氧化物层的表面上的电化学性能，以防止对金属的腐蚀，该硅烷膜的金属表面上形成的不同，并不直接影响的氧化层，质量。例如，铝，已知铝的腐蚀从点蚀开始，腐蚀产物的扩散速率控制点蚀的生长。也就是说，如果腐蚀产物在凹坑处的原点处无扩散的的积累，将再次导致的起源点蚀钝化<sup>[23]</sup>，从而终止腐蚀过程。在铝表面处理的硅烷，硅烷界面层结合紧密，早期点蚀的腐蚀产物被牢固地覆盖，的界面层中的金属表面更难以移动。因此，腐蚀的起源点有足够的时间再次钝化，因此金属的腐蚀被抑制。

金属表面官能基有机硅烷膜由三部分组成。最内层为金属基质表面的氧化层；中间层是聚硅氧烷与金属的粘接界面层；而在最外层是富集的Si-O-Si的键，其中有大量的致密的Me-O-Si的键的有机硅氧烷层

## 2.4.1 传统制备方法

### 2.4.1.1 刷涂、浸涂、喷涂法

目前,常用于工业生产的金属表面硅烷膜的制备方法,浸涂,刷涂,喷涂等方法,最大的优点是工艺简单,操作方便。一般来说,大批量颗粒状物料采用浸渍处理;粉末材料使用喷塑处理;基样表面需要整体的涂料采用刷涂法。通过这些方法制备,在金属基样的结合力较低的硅烷膜,得到的膜是不够密集的(有针孔裂纹),愈合不良,存在耐蚀性不强的缺陷,由于存在上述缺点,限制广泛应用于工业生产中。

### 2.4.1.2 溶胶-凝胶技术

溶胶-凝胶技术是以无机或有机盐溶液为基础的,在液体状态下这些原料均匀混合,并在溶液中进行水解和缩合,以形成一个稳定的溶胶系统的化学反应,溶胶涂覆在金属表面,在聚合后,形成三维空间网络结构的凝胶。干燥后,将凝胶进行烧结固化以形成干凝胶硅烷膜。此方法的操作比较简单,成本低,容易控制膜组合物<sup>[24]</sup>,大面积的形成膜特性。吴等以异丙醇为溶剂, $\gamma$ -缩水甘油基醚,丙基三甲氧基硅烷,甲氧基丙基三甲氧基硅烷为原料,通过溶胶-凝胶方法制备青铜基体中的硅烷膜,并对影响因素进行研究。结果表明,当初始溶液 pH 值为 4,硅烷与水质量比 1:3,水解温度在 80℃下,溶液是均匀的,稳定的溶胶体系。80~100℃的凝胶的厚度小 10,有良好的粘附性,耐化学性和防水性能。

总之,常规制备方法制备出的金属表面上的单组分硅烷膜,膜的致密性低,往往有孔隙和微裂纹的存在,使在金属表面的耐腐蚀性是不能令人满意的。因此,近年来,为了进一步提高硅烷膜的综合性能<sup>[25]</sup>,很多学者使用的改性硅烷膜的制备方法,以制备比较致密,具有更少的缺陷的硅烷膜,从而提高了硅烷膜的质量。

## 2.4.2 改进的硅烷膜制备方法

### 2.4.2.1 纳米颗粒改性硅烷膜技术

V. Palanivel 添加纳米二氧化硅的改性硅烷膜,在铝合金表面形成改性硅烷膜的方法。该研究表明,二氧化硅少量添加能够有效地抑制腐蚀过程中的阴极反应,二氧化硅的最佳用量是在从 5%到 15%的硅烷溶液质量,硅烷膜的厚度厚、硬度高膜的耐腐蚀性

越好。然而，当二氧化硅的量超过 15% 时，硅烷膜表面变得坚硬，随着二氧化硅的不断增加，膜出现微孔，电化学阻抗谱检测表明，防腐性能退化。

L. Liu 等用电化学辅助沉积和纳米二氧化硅颗粒注射技术制备铝样的硅烷膜<sup>[26]</sup>，研究表明，即使加入少量的纳米二氧化硅 ( $\leq 70 \mu\text{g/L}$ )，同时也有效地提高了硅烷膜的耐蚀性，但添加过多使得膜变得多孔，使腐蚀的性能会下降。在关键的沉积电位和关键的二氧化硅颗粒浓度这两个临界状态，具有较高的防护性能。

#### 2.4.2.2 形成硅烷和钼酸盐双层复合膜

分别使用一次行成膜方法和两次形成膜方法在镀锌钢样的表面制备钼酸钠和硅烷化合物复合薄膜。该研究表明，由这两种方法制备的两种复合膜具有类似的双层结构，内层为主的是钼酸盐转化膜，外层是硅烷膜，内层和外层之间的膜和锌基样的化学组成呈现梯度变化<sup>[27]</sup>；两次薄膜形成方法较一次的薄膜的成膜法，前者超过铬酸盐涂料成膜性能，后者接近铬酸盐涂层的耐腐蚀性。

吴海江，先在热镀锌钢样的表面沉积硅烷膜前，再沉积上钼酸盐膜封闭处理，该复合膜进行扫描电镜分析和 NSS 的分析，结果表明：硅烷膜表面的孔隙率被填充，在锌层的表面形成钼酸盐转化膜和硅烷膜组成的连续完整的致密的复合膜，复合膜的耐腐蚀性能显著提高；通过电化学的分析表明：硅烷膜经过钼酸盐溶液的封闭处理后，抑制了阳极以及阴极腐蚀反应（主要是抑制阴极反应），导致的腐蚀电流密度显著降低，单硅烷的转化涂层膜和单钼酸盐膜防腐蚀保护的协同效应发挥作用，腐蚀保护效率高达 99.1%，与浸渍时间，像低频扩散阻抗先增大然后减小，表明该膜具有一定量的自愈能力，比传统的铬酸盐涂层的耐腐蚀性试验。

#### 2.4.2.3 形成硅烷和硅酸盐双层复合膜

吴海江等使用乙烯基三甲氧基硅烷的，在热镀锌钢样的表面制备硅烷膜，然后用不破坏环境的硅酸钠溶液进行封闭处理，制备硅烷/硅酸盐复合膜，结果表明，相比于与单一的硅烷膜，传统的铬酸盐形成的钝化膜的复合膜的耐腐蚀性显著提高，低频率的阻抗与浸渍时间的增加，该复合膜在 NaCl 溶液中先增大后减小，表明它具有一定程度的自行修复能力。

#### 2.4.2.4 形成硅烷膜和长链有机酸酯缓蚀膜的层状复合膜

通过浸渍硅烷 BTESPT 的溶液，然后浸在有长链烷基机羧酸酯缓蚀剂，在铝表面上

沉积形成两层的复合膜。结果表明：复合膜阻碍了  $O_2$  金属之间的界面的扩散，阻碍水分子形成的氢向内部渗透和氢去极化向外扩散<sup>[28]</sup>，有效地抑制了阴极的还原反应，从而显著地降低铝的腐蚀速率。SEM 观察表明：比单一的腐蚀膜，该复合膜的结构更致密，基样的覆盖度高。

研究了六亚甲基四胺，肌醇六磷酸和 Tween-80 等 3 种有机酸添加剂对铝表面的硅烷涂层耐腐蚀性的影响。实验结果表明，加入少量的有机添加剂，可以显著提高被覆层的耐腐蚀性能；SEM 结果表明：跟踪乌洛托品加入到长链有机酯基的腐蚀抑制剂和硅烷溶液中，得到更均匀且致密的硅烷膜。

#### 2.4.2.5 形成稀土盐和硅烷双层复合膜

在镀锌钢样表面沉积稀土镧盐钝化膜、硅烷膜，得到复合材料膜（内层镧转化膜，外层硅烷膜）。盐雾试验，醋酸铅斑点试验，重量损失试验和 EIS 研究结果表明：复合膜的耐腐蚀性优于单一的镧转化膜和常规的铬酸盐转化涂层。扫描电镜研究结果表明：在复合膜表面的致密、均匀、光滑。膜剪切测试，复合膜的附着力达到 4B 标准。

采用铈盐 ( $Ce(NO_3)_3$ ) 掺杂硅烷在铝合金表面形成的复合膜，研究了其耐蚀性能。结果表明，溶液的浓度为  $1.0 \times 10^3 \text{ mol/L}$  时， $130^\circ\text{C}$  下固化 1 小时，得到的复合膜的耐蚀性最佳，电化学测试结果表明，掺铈硅烷复合膜具有一定程度的自修复效果，偏振在测量频率范围内显著高于未掺杂的硅烷化合物膜，耐腐蚀性优于铬酸盐转化膜，电化学阻抗比掺杂的增加了约 13 倍的电阻。

#### 2.4.2.6 辅助电化学沉积技术

硅烷薄膜的该项沉积技术是，把金属片视为工作电极的电解值得的硅烷溶液，实现了在金属样的表面上硅烷吸附形成膜的另一种方法。

JM 胡等人使用方法，已应用在铝合金的表面沉积硅烷膜。红外光谱图表明：硅烷偶联剂和铝合金基体有很好的化学键合；电化学阻抗谱分析表明：在一定的阴极电势沉积的硅烷膜的耐蚀性显著高于传统的浸渍法；扫描电镜分析：临界沉积电位硅烷膜密度最高。但低于  $-1.0 \text{ V}$  的电位下水解析出  $H_2$ ，制备的硅烷膜性能较差。

研究低阴极沉积电位的条件下，在铝电极的电化学沉积硅烷膜 (BTSPS) 的表面<sup>[29]</sup>，结果表明：硅烷膜的沉积这种方法形成的膜更厚、更致密，并具有较高的极化电阻。表面活性剂的添加可以降低沉积的析氢影响，以提高硅烷的沉积性能。降低临界沉积电位，铝合金表面硅烷膜具有更好的耐腐蚀性。

谢弗使用此方法与传统的浸渍法在铝样上制备硅烷膜，对它的耐腐蚀进行了比较，结果表明：电化学辅助沉积技术具有明显的优势。

## 2.5 硅烷处理工艺

### 2.5.1 基材的选择

研究发现，在铝，镁，铁，铜，锌和它们的合金表面，硅烷可以成为一种有效的保护作用，但硅烷的分子结构具有很大的影响力对金属基体和涂层的结合力。

研究认为硅烷的分子结构对不同的金属基片适应性<sup>[30]</sup>，不同的分子结构的硅烷类型的不仅对不同的金属基样适应性不同，但有许多因素很难预测。硅烷处理的过程中，在金属基样表面的前处理是一个很重要的过程，直接影响薄膜的质量和后期硅烷的涂层，研究表明，金属硅烷基处理时，必须使用不含磷酸盐的脱脂剂清洗金属，为了除去金属表面的油和杂质，然后用含有亚硝酸钠稀碱清洗，脱脂后的金属基体，然后用清水浸洗，并用纯水清洗工件，才能进入硅烷前处理工序处理。

### 2.5.2 硅烷偶联剂的选择

硅烷偶联剂（以下简称为“SCA”或“硅烷”），在 20 世纪前 40 年代，道康宁公司首次开发，主要用于硅酸盐，二氧化硅填料的塑料加工处理及其性能改进。该硅烷可以作为缓冲层，在金属表面上以改善涂层的附着力。也可以用作优于磷酸盐涂层的耐腐蚀性的涂层。试验表明，硅烷偶联剂的 Si-O 键的分子结构的数越多，结合在金属基样的机会越多，覆盖形成更致密的网状结构硅烷膜<sup>[31]</sup>，在金属基样上的防腐蚀效果更好。硅烷偶联剂同时具有疏水性和亲水性，疏水性硅烷溶解需要大量的有机溶剂，如乙醇，甲醇，等补充溶解。为了产生足够量的硅烷醇的硅烷水解，进行熟化一段时间后再使用，如果固化不充分，不能生成硅烷醇或生成少量硅烷醇，此时的硅烷是物理吸附在金属基样上，不能形成一个化学键，硅烷膜与基体的结合是不强的，涂覆后的效果受到影响。亲水性硅烷的水解速度快，从而形成了大量的硅烷醇基，硅烷醇交联聚合迅速混浊，也不能在金属表面上形成良好的硅烷膜。

因此，选择适宜的硅烷偶合剂，在实际的工业生产中具有非常重要的意义。在最近

几年中，硅烷偶联剂在金属表面处理（改性）的作用逐渐得到了认可。2010年11月，蚌埠市裕成五金行业贸易有限公司这种新型表面处理材料进行了，金属表面纳米溶胶改性硅烷膜的耐腐蚀性提高，并取得了良好的成果，在企业中的应用已经肯定。

### 2.5.3 工艺过程

金属表面硅烷化处理技术流程如图 2.3 所示

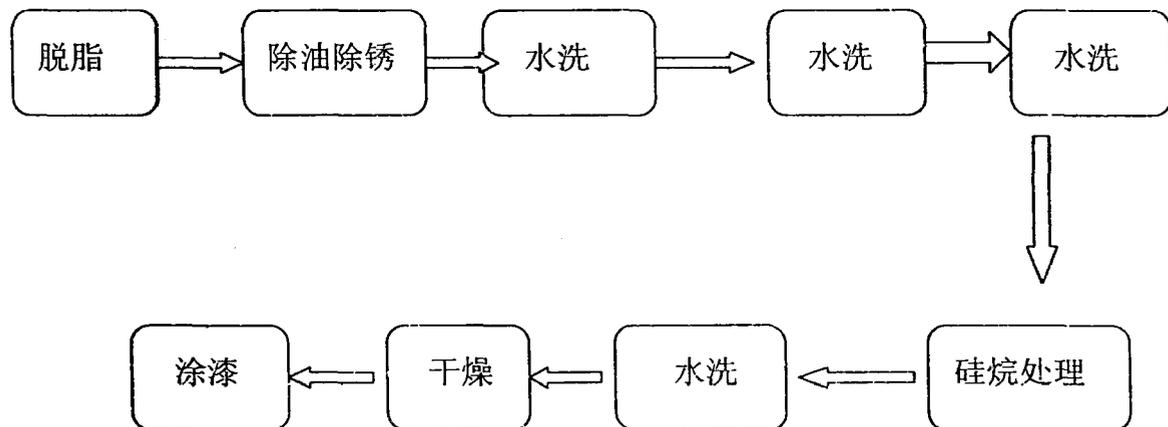


图2.3 金属表面硅烷化处理技术流程图

Fig2.3 Flow chart of silicon alkylation treatment technology on metal surface

这是值得注意的，金属表面必须彻底清洗，清洗后的表面应具有良好的润湿性，否则，任何剩余的表面上的杂质会影响硅烷分子的吸附质量的。除了浸渍，硅烷溶液还可以喷涂或刷涂在金属表面上。铬钝化处理，浸渍时间通常不止几分钟。与此相反，在硅烷处理的过程中相对短的浸渍时间。这是因为硅烷溶液中的分子，浸涂法时的吸附过程是非常快的，主要成膜过程在干燥阶段。

#### 2.5.3.1 脱脂剂清洗金属

I 型复配脱脂剂主要用于清洗金属产品在制造过程中或使用过程中附加的油性污垢，防锈油，润滑油，燃料油和某些植物和动物油和脂肪<sup>[32]</sup>，还可以用作厨房，厕所和

其他家用清洁剂和清洁剂，尤其是排油烟机除油，尤其是很难清理铁制品效果更佳。脱脂剂包括液体和固体两种，其特征在于，所述液体的脱脂剂，在使用时加 5 倍的水，固体中加入约 20 倍的水。在实际使用中有良好的清洗效果。根据油的程度不同，清洗时间不同。重油，清洗时间较长；轻油，清洗时间可以缩短。

当未能达到所需的工作温度，时间可能会延长，总之，能整体除油为前提。这样的脱脂剂主要组成部分是碳酸钠（软化水作用，保持一定程度的溶液的碱度）、多聚磷酸钠（软化水，洗涤效果）、磷酸三钠（乳化分散，缓蚀作用）、硅酸钠（发泡剂，乳化剂和加强水洗角色）和十二烷基苯磺酸钠、聚乙二醇辛基苯基醚（OP）、聚乙二醇（分子量 1000）、苯、钾和钠成分<sup>[33]</sup>。主要质量指标及使用方法：总碱度：20-40 温度：45-85℃ pH：10-12 时间，比重：1.040-1.060；浸泡法，喷雾法都可以。

脱脂剂在使用中存在问题如下：

A 脱脂剂在加热过程中，一部分水被蒸发，可适当补充部分水。加水前要求浓度测试，测试后补充。过稀、过浓使用的效果并不好。有时必须添加适量的低泡表面活性剂。

B 脱脂剂在使用过程中，每周一次检测，根据检测结果，增加浓缩液。生物碱是太大、太小都要调整，加水量太大、太小补浓缩液。

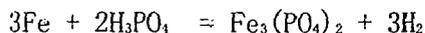
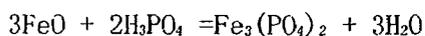
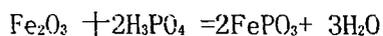
C 脱脂时间的长短，有两个因素影响，钢件的油污程度，还有脱脂温度。在一般情况下，重油除油很长一段时间，反之亦短；脱脂时温度高，脱脂时间短，反之亦然。

D 脱脂罐体表面的浮油，日常工作需要尽可能捞掉干净，每月适当清槽一次。

### 2.5.3.2 除锈剂

除锈剂是盐酸（硫酸）和磷酸类试剂，加适量腐蚀抑制剂和活化剂。盐酸和磷酸类防锈剂适用于室温，防锈硫酸和磷酸基剂是更合适在加热条件下使用。一般酸性大，高温，除锈速度快，在相同条件下，不同的材料，除锈的时间长度不同。

其原理是钢样零件在溶液中的磷酸的作用下发生化学反应<sup>[34]</sup>，该反应是：



抑制剂机制本身带有电荷，很容易吸附到基体金属，在金属表面上形成的分子膜，因为金属氧化物对腐蚀抑制剂的吸附力差，所以继续在酸溶解下去；缓蚀剂吸附在金属表面上，以增加氢的过电压，防止与金属铁在酸的作用下反应，从而达到缓蚀的目的。

盐酸和硫酸是最常用的酸，可以发挥强的作用力，原料的来源广、除锈速度快，价格便宜等优点。但是，这两种酸对锈的作用和使用的技术是有区别的。可以看出，在不加热的条件下防锈，除锈剂使用盐酸为主剂较好<sup>[35]</sup>，加热时硫酸为主剂除锈，根据是否加热的条件下，选择盐酸和硫酸。

以盐酸、磷酸为主剂的除锈剂主要指标为:pH、温度、总酸度、时间、比重、方法:浸泡法。

使用此除锈剂,需解决如下问题

A 冬天在加热或未经加热的条件下，总酸度可以增加至400个点，最耐腐蚀的钢铁件超过分钟可以被删除，工业化的实验:10至30℃，一般在25和35分钟，在25℃以上的温度下，总酸度应控制在30点，约20至30分钟。

B 是要加快防锈速度，每次10分钟的钢件，以提高液位进行洗涤，腐蚀冲洗几次。

C 除锈时间的长度，有三个因素，防锈溶液的浓度，温度，钢铁件的耐腐蚀性程度。如果钢构件的腐蚀程度在一定的情况下，或提高温度，或增加浓度有，可以防锈反应加速，缩短反应的时间。因此，温度和浓度是除锈剂除锈防锈的停留时间决定因素。

D 防锈液中 $Fe^{3+}$ 含量高达180-250 g / L的无效时。要清除槽液。

E 每周一次的防锈检测，检测总酸度和 $Fe^{2+}$ 的含量， $Fe^{3+}$ 的含量低的时候总酸度较高，防锈过长，应及时补充新液。残留物也影响防锈效果，每月最好清槽一次。

### 2.5.3.3 水洗

水是在金属表面处理，一般占有80%以上的最大组成部分。在洗涤过程中金属表面处理工艺的稳定性和产品的外观，耐腐蚀等质量指标的质量有显著的影响。影响因素主要来自两个方面：洗涤水含有杂质污染溶液或金属表面部分<sup>[36]</sup>；水洗不净使各种溶液产生交叉污染。在涂层上，最常见的是水痕，但与质量差导致产品的耐腐蚀性不合格的自来水或井水清洗水质的影响不能被忽略。

从镀件的表面进行清洗液体喷射的各种盐，要求中的洗涤浸渍的目的就达到了。金属表面处理清洗必须做到3点：

- (1) 工艺用水的水质必须满足的要求，
- (2) 使用合理的方法洗涤，节约用水，
- (3) 洗涤水净化循环。

水洗方法共三种

### 1) 单槽清洗方法

单槽清洗每两个镀液槽只用一个水洗涤槽。单槽清洗不能保证质量和水量较大。

### 2) 多级清洗方法

还可以采取的多级清洗方法，通常使用一个简单的串联的2至4个相同的洗涤槽，还可以采用工件移动方向及水洗相反方向的逆流漂洗方式的。

### 3) 组合的清洗方法

将一些清洗方法的合理组合，形成的多功能综合化的清洗方法。具有清洁良好的洗涤效果，节约用水，废水便于回收等优势，但设备结构复杂<sup>[37]</sup>，操作比较麻烦。组合方式是多种多样的，可以根据现场空间的位置和生产条件确定。清洗方法的组合是：浸洗-逆流漂洗；浸洗-间歇逆流洗涤；喷雾-逆流漂洗等。

#### 2.5.3.4 硅烷处理

将N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷与去离子水按比例混合，在80℃的水浴锅中反应3个小时，经水解缩聚得固含量为20%的氨基硅树脂。

将0.5g的氟锆酸和一定量的硝酸铝溶于10g去离子水中，加入一定量的表面活性剂，常温下搅拌，将所得硅树脂滴入其中，即得硅烷复合钝化液溶液。

采用100mm×40mm×0.28mm镀锌样，先将镀锌钢样经水洗-脱脂进行表面处理，经干燥处理后将制得的硅烷复合液均匀的涂在钢样表面，室温放置10分钟后，放入150℃的烘箱中烘干成膜

## 2.6 硅烷化处理的缺点

有机硅烷膜相比于铬酸盐膜具有以下缺点：

首先，相比的铬酸盐膜的五微米，硅烷膜非常的薄（200~300 nm）。这限制了提供长期的防腐保护的能力。

其次硅烷膜不具备铬酸盐膜自愈能力。自愈能力意味着铬酸盐膜溶解铬在缺陷的部位可以形成铬钝化<sup>[38]</sup>，硅烷薄膜是无色的，使观察者铬膜是彩色膜，使得膜形成状态是很容易看到。

对于上述缺陷，硅烷膜可以通过添加非常细的颗粒，如氧化铝或二氧化硅的加入使得硅烷膜的厚度增加，以提高耐腐蚀性的保护和机械性能的改进，以达到相当于或优于

铬酸盐膜的目的。使用可以过滤的有机或无机抑制剂修改的硅烷膜，它具有自修复性能，加入有颜色的染料到硅烷膜中。

## 2.7 硅烷膜质量

### 2.7.1 腐蚀性能试验

研究采用了各类工业标准测试实验，例如硫酸铜点滴试验、Tafel极化曲线测定以及海水腐蚀试验等。本研究将0.5g的氟锆酸和一定量的硝酸铝溶于10g去离子水中，加入一定量的表面活性剂，常温下搅拌，将上述制得的氨基硅树脂和环氧改性氨基硅树脂滴入其中，分别制得四种硅烷钝化液。钝化液组分如表2.2所示。采用100 mm×40 mm×0.28 mm镀锌板作基体，先将镀锌板经水洗-脱脂进行表面处理，再经干燥处理后备用。试样A为空白镀锌板，金属表面不经过任何处理；分别将上述制得的钝化液1、2、3、4均匀喷涂于镀锌板表面，室温放置10min后，放入150℃的烘箱中烘干成膜，制备试样B、C、D、E。

表2.2 钝化液主要组分含量表

Tab.2.2 The main component of the passivation solution

g

钝化液	氨基硅树脂	(10%)环氧改性氨基硅树脂	(20%)环氧改性氨基硅树脂	氟锆酸	硝酸铝
钝化液 1	12	0	0	0.5	0.5
钝化液 2	0	12	0	0.5	0.5
钝化液 3	12	0	0	0.5	0.25
钝化液 4	0	0	12	0.5	0.5

#### 2.7.1.1 盐水浸泡试验

配制500mL3.5% NaCl溶液，将试样浸入其中，在室温下放置24h。将试样取出，冲洗干净后晾干，测试金属样表面的耐腐蚀性。

表2.3 试样盐水浸泡防腐蚀性能

Tab.2.3 Corrosion resistance of the sample by the tests of brine soak

试样种类	防腐蚀性能
试样A	大面积锈蚀
试样B	表面完整, 无锈蚀
试样C	边缘锈蚀
试样D	大面积锈蚀
试样E	大面积锈蚀

试样经过24h盐水浸泡试验后, 未经处理的试样已经严重锈蚀; 硅烷钝化液处理过的表面仍然保持着原有的金属光泽, 没有发生锈蚀。应当指出的是, 其他铝合金如AA7075-T6 (Al - Zn - Mg) 和AA2024-T3 (Al - Cu - Mg) 还有AA5005 (Al - Mn - Mg) 经硅烷处理后都显示出了相似的锈蚀结果。说明以N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷为原料制得的有机硅树脂成膜的耐腐蚀性良好。3-(2, 3-环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷的增加和硝酸铝含量的减少使得膜的耐腐蚀性能下降。

### 2.7.1.2 硫酸铜点滴试验

配制4%的CuSO<sub>4</sub>溶液, 将溶液点滴于金属样表面, 记录CuSO<sub>4</sub>液滴开始变色的时间。

表2.4 试样发生点蚀的时间

Tab.2.4 The pitting time of the sample

试样种类	发生点蚀时间/min
试样A	0.2
试样B	5.0
试样C	3.0
试样D	3.0
试样E	0.5

由表2.4可知, 未经处理的试样A表面很快出现颗粒状锈点, 而经过硅烷钝化液处理后, 金属板表面发生点蚀的时间都有所延长, 说明复合膜的存在阻碍了金属表面腐蚀进一步发展, 延缓了腐蚀过程, 提高了金属表面的耐腐蚀性。试样B表面硅烷复合膜的耐

腐蚀性能最好，以环氧改性氨基硅树脂为原料制得的钝化液成膜后耐蚀性较差，与上述极化曲线和盐水浸泡试验测定结果一致。

### 2.7.1.3 Tafel 极化曲线测定

通过Tafel极化曲线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，试样为工作电极，测试溶液为5% NaCl水溶液，测试温度为室温，动电位扫描速度为0.001V/s，测定暴露面积约为1cm<sup>2</sup>，使用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<sup>[11]</sup>。

对金属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。金属样在5%NaCl溶液中的塔菲尔曲线图如图2所示。

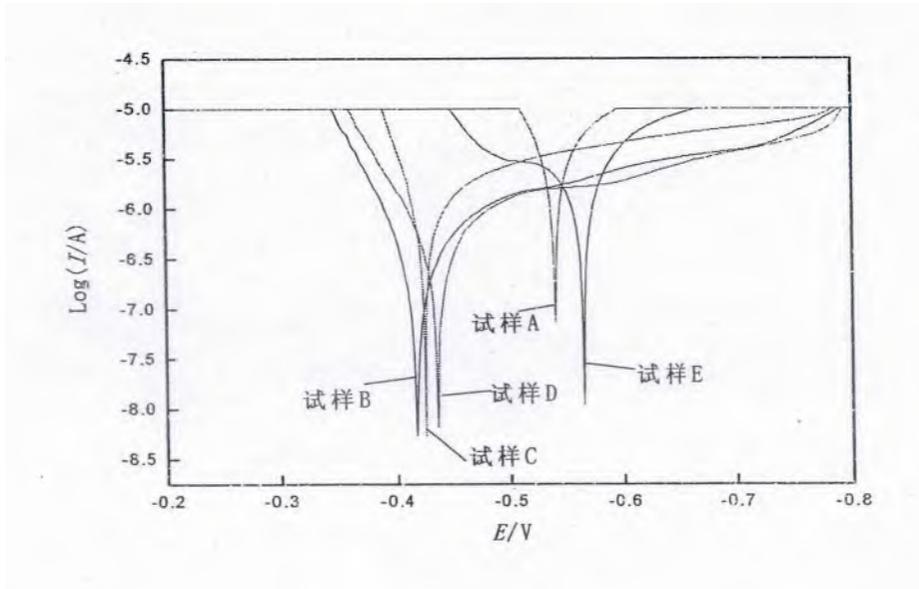


图2.4 金属样的Tafel极化曲线分析

Fig.2.4 The Tafel polarization curves of the Sample

从图2.4中可以看出，相对于空白样品样A来说，试样B、C、D的腐蚀电位明显正移，说明硅烷复合膜有效地抑制电化学腐蚀反应中的阳极氧化反应，即硅烷复合膜的存在阻碍了锌氧化产物Zn<sup>2+</sup>向溶液扩散，从而显著降低了金属锌样的腐蚀速率。硅烷复合膜试样的自腐蚀电流密度较未涂膜试样的自腐蚀电流密度都有所下降，说明复合膜具有良好的耐蚀性能。其中试样B腐蚀电位最大，腐蚀电流较基体样下降约1.4个数量级，下降幅度较大，而试样D、C、E腐蚀电位较试样B右移，腐蚀电流密度上移，可得试样B的耐腐

蚀性能最好。从上述分析可知，以氨基硅树脂为原料制备的钝化液，在镀锌板表面成膜的耐腐蚀性良好，且钝化液中硝酸铝含量的减少使得膜的耐腐蚀性能下降，以环氧改性氨基硅树脂为原料制得的钝化液成膜后耐蚀性较差。

### 2.7.2 膜硬度及附着力

对镀锌样上平均厚度约4微米的复合膜，按照GB/T 6739-1996《涂膜硬度 铅笔测定法》对膜层硬度进行测试。按照GB/T 9286-1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》对复合膜层进行附着力测试，测试结果如下。

表2.5 试样膜硬度及附着力

Tab.2.5 Hardness and adhesion of the sample

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

由表2.5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，附着力均为2级，附着力表现一般。

## 2.8 新型硅烷偶联剂的开发

有机硅烷的表面处理技术与传统的铬酸盐处理过程大致相同<sup>[39]</sup>，不同的是样品的钝化不需要洗涤过程，在近几年中，硅烷膜制备有了一些新的方法。

### 2.8.1 有机硅过氧化物偶联剂

有机硅过氧化物偶联剂是一种耦合剂,近年来开始研究,用常规的偶联剂的不同之处在于可水解基团X是 $-OOR$ 基,特点是过氧基非常容易分解成具有高的反应能力基团,它不仅可以使用作为有机和无机之间的偶合剂<sup>[40]</sup>,尚可2是相同的或不同的有机物进行耦合,而且还与非极性的(如聚烯烃和硅橡胶)。有机物的耦合。这很好地解决了普通有机硅偶联剂存在的问题,更有价值的一点是,有机硅过氧化物偶联剂固化速度快,粘接强度高,从而扩大了此过氧化耦合剂的适应范围。

### 2.8.2 $\alpha$ -官能团硅烷偶联剂

目前,国内主要使用的硅烷偶联剂为硅原子和有机官能团分隔3个亚甲基的 $\gamma$ -官能硅烷<sup>[41]</sup>,具有这样的结构的有机硅树脂有较优的稳定性。南京理工大学的化学系根据该硅烷所具有的结构特点,开发的 $\alpha$ -硅烷偶联剂。尽管 $\alpha$ -官能硅烷稳定性性能不如 $\gamma$ -官能硅烷,但其合成的方法非常简单,有容易的原材料来源,以及良好的耐热性。如果在使用的过程中避免吃用强碱性的介质,其稳定性可满足实际需要。 $\alpha$ -硅烷经了很多年的推广和研究,已形成一个系列,并取得了较好的效果。 $\alpha$ -硅烷的偶联剂系列,如南大-42,南大-73,南-24等,原料一应俱全,易于合成,耐热性较好等优点,在塑料制品填充改性中的应用具有很好前景。

### 2.8.3 长链烷基的硅烷偶联剂

长链烷基的烷氧基有机硅烷是一类比较新的有机硅烷化合物,结构的通式为 $Y-R_nSiX_{3-n}$ 中,其中 $n=0\sim 3$ ,X是通常为 $-OCH_3$ , $-OC_2H_5$ ,Y是长链的烷基。代表的产物为DH-109,化学名称是十二烷基甲基二甲氧基硅烷,结构式 $C_{12}H_{25}-CH_2Si-(OCH_3)_2$ 。在国外长链的烷基硅烷偶联剂使用更多,国内生产也有,但存在产量非常小,生产成本低,产品的质量不高,和其他问题,国内长链的烷基硅烷偶联剂原料主要是依靠进口<sup>[42]</sup>,这不仅会增加印染工厂的生产线成本,不利于改善国内生产纺织品的档次。

合成DH-109,是织物整理剂的使用原料。1-十二碳烯、甲基二氯含氢硅烷和甲醇是主要原料,通过加成酯化反应得到含量高的甲基十二烷基甲基二甲氧基硅烷。在化学加成反应中,运用催化剂作为主催化剂,以控制反应温度,将原料滴加的方式,可以得到超过82%的十二烷基甲基二氯硅烷的收率;酯化反应中,严格控制系统的水分含量,

用石油醚作为溶剂，甲醇逐滴加入其中，可以得到96%的质量分数，约有76%的十二烷基甲基二甲氧基硅烷的收率。该方法具有原料易得，反应条件易于控制和更高的产量等优点，产品易于工业生产，有广阔的应用前景。

长链烷基具有良好的疏水性，以用于布料防水处理，但也可用于与氨基硅烷偶联剂配合使用，单独使用氨基硅烷偶联剂的聚酯，棉花，羊毛及其混纺织物的布的色差的现象，可以有效地解决，很容易获得色泽好和柔软的织物，是有弹性，饱满，无皱，性能优良面料整理剂。DH-109是在橡胶和塑料加工过程中的优良脱模剂<sup>[43]</sup>，被作为金属润滑剂，化妆品添加剂广泛使用。

朱准军等合成十二烷基甲基二氯硅烷，以甲基二氯硅烷、1-十二碳烯和甲醇为原料，醇解反应制得十二烷基甲基二甲氧基硅烷的。加成反应采用铂催化剂，十二烷基甲基二氯硅烷的醇解反应在低压下、在室温下，以获得高的催化活性，无在室温下需诱导期，该反应便可以发生，在不改变输送模式下，副反应少，产量高；使用无溶剂气-液相反应法，作为填充物的玻璃弹簧钢丝，滴加1-十二碳烯，控制底部的温度为70°C，柱温68°C<sup>[44]</sup>，加强冷凝的效果，以体积流率80 mL/min的氮气吹扫，滴加速率为1毫升/分钟，可得到质量分数为85%的十二烷基甲基二甲氧基硅烷。方法很容易控制，而且产量高，产品的应用前景广。

进行十二烷基三甲氧基硅烷保护石质文物表面的研究。结果表明，这样的化合物的保护基碳链的增长，有利于疏水膜敛集相邻的R基团，R基团有利于垂直定向的，紧密地排列和堆砌，相邻的R基团可以更充分地发挥基团之间的疏水性的效果，在同一时间，生长的R基团也可以增加膜的厚度。总之，保护基团碳链增长将使得水分子向膜层扩散造成困难，从而增加了该膜的化学稳定性。

#### 2.8.4 二官能团的硅烷偶联剂

所使用的硅烷偶合剂是三烷氧基硅烷的类型，但可能会降低的三烷氧基型偶联剂的基体树脂的稳定性，因此，近年来二烷氧基型偶联剂的研究和应用得到重视。

朱闻喜以甲基二氯硅烷，甲醇，使用甲苯和正戊烷的混合溶剂中作为原料用于合成甲基二甲氧基硅烷。通过实验获得的最佳条件如下：反应温度为24°C，甲苯和正戊烷的溶剂的质量比为19:39，反应 $N(\text{CH}_3\text{SiHCl}_2) : n(\text{CH}_3\text{OH}) = 1:1.8$ ，甲醇溶液分两次滴加入。在这些条件下，甲基二甲氧基硅烷的产率为71% (物质的量)，产品纯度大于95%。和它的官能团的单体，合成环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷，十二烷基甲基二甲氧基

硅烷和十八烷基甲基二甲氧基硅烷三种硅烷偶联剂。通过红外光谱法,核磁共振波谱法,来确定其结构。以甲苯和正戊烷作为溶剂,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  和甲醇反应制备甲基二甲氧基硅烷<sup>[45]</sup>, 能有效地排出氯化氢气体, 副作用少, 产量高, 产品易提纯, 可回收溶剂, 生产成本低, 易于实现产业化, 产品含有活泼的硅氢键, 通过氢化硅烷化反应, 可以得到各种硅烷偶联剂。如二亚乙基三胺与 5 - 氯烷基烷氧基硅烷反应合成  $\text{N}' - \beta'$  - 氨乙基- $\text{N} - \beta$  - 氨乙基- $\gamma$  - 氨基丙基-甲基-二甲氧基硅烷,  $\text{N}' - \beta'$  - 氨乙基- $\text{N} - \beta$  - 氨乙基- $\gamma$  - 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷。

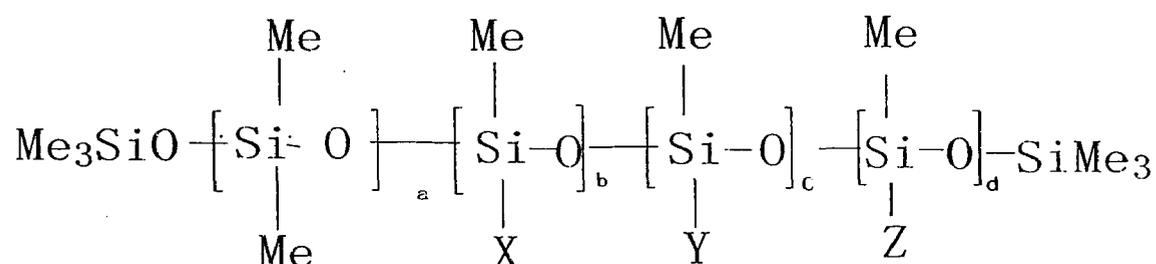
李国威以甲基二氯硅烷, 烯丙基氯和乙二胺为原料, 在经过硅氢加成反应, 醇解反应和胺化反应, 合成  $\text{N} - \beta$  - 氨乙基- $\gamma$  - 氨丙基甲基二甲氧基硅烷,  $\text{N} - \beta$  - 氨乙基- $\gamma$  - 氨丙基甲基二乙氧基硅烷, 通过元素分析和 IR 表征。他们研究了反应温度, 醇和溶剂对反应的影响。选择溶剂和催化剂, 助催化剂加入到反应烧瓶中, 在最佳温度范围之内沸腾, 然后将反应物混合按照一定的比例滴加到为  $75 \sim 95^\circ\text{C}$  烧瓶中, 将反应物甲基二氯硅烷和烯丙基氯中的氢化硅烷化反应在最佳温度范围内发生, 极大地缩短反应时间, 产率增加至 40% 至 60%。醇解反应的产率和无水甲醇、无水乙醇、溶剂的干燥是非常相关的。因此, 预先干燥, 醇溶剂中的醇解反应产率可以得到 90% 以上。

### 2.8.5 新型高分子型偶联剂

合成反应性硅烷基团的高分子聚合物是硅烷偶联剂的发展方向之一, 该偶联剂的对于粘接剂中的树脂具有更好的相容性, 可以在被粘物的表面形成的平均面, 因而具有更好的接合效果。

日本 NUC 新开发的新型聚合物偶联剂 (MMCA), 聚合物化合物的硅烷偶联剂具有的基本功能水解集团和各种有机官能团在聚硅氧烷主链中。MMCA 中除了具有作为无机-有机界面粘合性添加剂的功能<sup>[46]</sup>, 也可以赋予复合材料耐热性, 耐磨损性, 耐化学性, 耐冲击性和疏水性的。因此, MMCA 在所有硅烷偶联剂的领域被广泛使用。

其结构式如下:



其中，Y 为反应性有机官能团（环氧基、羟基等），X 为烷氧基硅基，Z 为与有机物相容性好的单元（聚醚、烷基、芳烷基等）。这些特殊的硅烷偶联剂仍处于发展阶段，期待高性能，多功能复合材料的发展中发挥更大的作用。

### 2.8.6 改性氨基硅烷偶联剂

从UCC开发的A-1100开始，可以衍生出一个伯氨基和仲氨基的基团的双氨基硅烷（A-1120），含有一伯氨基以及两仲氨基的三氨基硅烷（A-5162），以及一个伯氨基基团和多数仲-氨基的多-氨基硅烷（Y-5691）<sup>[47]</sup>，等。这些游离的氨基基团使得硅烷的碱性较大，反应性高，氨基基团的增加使得塑料的弯曲强度为也相应增大。

一般的合成氨基硅烷的偶联剂，通常需要经过三个过程：氯代硅烷的醇解反应，胺化反应的氯烃合成。

以甲基二氯硅烷，烯丙基氯和环己基胺作为原料，通过醇解反应和胺化反应合成了  $\gamma$ -环己基胺丙基三乙氧基硅烷  $\gamma$ -环己基胺，甲基丙基二甲氧基硅烷，通过元素分析对他们进行了表征，其特征在于，证实它们是新颖的有机硅偶联剂，可以在纺织工业中作软化剂。

## 第三章 硅烷处理的应用

### 3.1 有机硅应用现状

#### 3.1.1 在国内的应用现状

硅烷处理是一项节能、环保、节省成本的优良技术，是对涂装预处理技术的一场革命性变革，必将替代磷化处理技术在金属表面处理行业得到迅速推广。

我国的有机硅开发重点放在传统的硅烷制品，而新型的硅烷制品剂则少有报道<sup>[48]</sup>，同时，多选用石油化工的产品作为原料，原料选用天然产物进行合成的也很少见。我国虽然有几十个有机硅烷制品生产厂家，但他们的技术、装备和工艺水平均相对落后。有很多的企业每年只能生产几十吨，好的可达几百吨。所以为了打破国外的跨国公司一直控制国内外的有机硅市场的被动的局面，开发新型硅烷偶联剂也势在必行。迄今为止，在中国的家电、汽车零部件等行业已有十几家企业开始应用硅烷处理技术。其中海尔公司就有11条生产线在使用硅烷产品，其中一条生产线已经与阴极电泳配套；沈阳曙光汽车的天成生产线<sup>[49]</sup>，2009年2月开始使用硅烷产品，至今已有2年情况良好。

20世纪50年代以来，中国自力更生开始建初具规模硅胶整体协调发展的产业链下。75期间，国家投资蓝星江西星火化工建设万吨级有机硅工业性试验装置，1997年星火化工有机硅工业试验装置传动顺畅。2006年生产10万吨/年甲基氯硅烷流化床，是最大的、具有自主知识产权的设备。吉林化工公司电石厂，发展自己的一套2000吨/年的甲基氯硅烷混合单体流化床，建于1985年，于1999年建立两套流化床技术，以及新近建成的5万吨/年的生产厂房<sup>[50]</sup>。新安化工集团公司于1984年从北京化工厂吉林化工公司引进技术，先后完成了三台流化床，总容量为60000吨/年。植物农药甲基氯为原料的副产品，体现了循环经济的特点。

全国产量在2000年达到417万多吨，2006年底，全国有机硅单体产能可达3515万吨/年，相当于聚硅氧烷17175万吨。完全自力更生的基础上掌握了建设大型单体生产厂房的硬件和软件，以增加单体生产的能力。江苏梅兰集团承担的有机硅技术开发项目之间的国际合作，中国和俄罗斯在2006年6月底通过省级验收，试生产成功。因此，梅兰集团已经成为国内第一家企业同时生产硅和生产氟。梅兰集团利用俄罗斯原有的技术，结

合自己的特点建设的215万吨/年有机硅单体装置，以满足并超越原来的设计，整体的技术水平高于全国水平。

2005年的10月神舟六号飞船应用有机硅复合材料<sup>[51]</sup>，100%权益由我国自行进行开发发展。目前，国内的企业通过自主研发已经能够生产各种合成材料，并批量出口。10年来，有机硅行业已发生了非常大的变化，成为中国化工行业的自主创新典范。十一五期间国内的企业估计，三甲基氯硅烷的产量将达到92万吨/年，超过日本，成为世界第二的有机硅生产和消费大国。

由于改革开放，快速发展的中国的国民经济，带动有机硅市场的快速发展，国外有机硅的过剩产能，大量向中国出口，在进口产品低价的影响下，蓝星新化工材料公司、吉林化工公司向产业损害调查局提交反倾销调查申请，对原产于日本，美国，英国和德国的进口有机硅反倾销调查。2006年1月16日作出肯定性终裁，并决定，自公布之日起上述被调查国家上交反倾销进口税。有机硅反倾销案国内产业合理利用世贸组织规则保护产业利益的成功案例。终裁后，国内产业条件显著改善。有机硅材料的应用领域的扩展是远远低于发达国家，产品在国内市场上产品牌号约1000种，实际流量约500种，只有美国的10%。

我国有机硅材料的产品结构中，硅油约占16.5%，硅橡胶约占82.5%，其他产品约占1%。纺织、皮革、建筑及造纸、电子电气是我国有机硅材料的主要消费领域<sup>[52]</sup>，占全国总消费量的70%，我国硅油、硅树脂在加工助剂等市场的应用与发达国家相比仍有待发掘。

### 3.1.2 在国外的应用现状

硅烷处理已在德国、英国、芬兰、丹麦、瑞典、法国、葡萄牙、巴西、美国、澳大利亚、印度尼西亚、新西兰、泰国、印度等国家广泛应用。

目前，世界有机硅市场供需基本平衡，每年的增长率为6%至8%。未来几年内，有机硅产品的需求将会稳步增长，增长的动力主要来自于发展中国家和新兴领域的基础设施建设和维护，以及扩大有机硅产品应用的太阳能<sup>[53]</sup>，电子以及汽车行业等。预计硅氧烷是不会出现供大于求的局面在未来几年。最近除中国之外的世界其它地方没有新增的硅氧烷生产能力，不仅在中国的快速发展，我国的邻国，如印度，其他亚洲国家的发展步伐也很快，有机硅行业需通过不断创新，以确保可持续发展；同时，应该遵循严格的环境，健康和标准（EHS），以保护有机硅产品的安全性和制造工艺，让有机硅硅

制品成为世界上最受欢迎的产品。

2008年6月欧洲开始注册CH要求。欧洲有机硅工业协会（CES）在有机硅行业设立专门机构准备注册。有机硅的特点是产量少、品种多，所以需注册的品种也多，这么多品种的进行登记，就需要共同努力来收集数据，类似的结构化合物要仔细研究，尽量避免无用的附加实验，控制成本，进行有效的登记注册。

## 3.2 硅烷处理的应用实例

### 3.2.1 有机硅烷在镁合金中的应用

近几年，有机硅烷的防腐蚀技术已经扩展到对镁合金的表面处理，在经硅烷的处理及未经硅烷处理的镁合金的表面<sup>[54]</sup>，使用浸泡法测试所得两种试样的抗腐蚀性能，结果如下表所示。

表3.1 试样的耐腐蚀性能比较

Tab.3.1 Corrosion resistance of the sample

式样	耐11% $H_2SO_4$ 腐蚀/h	耐11% $HCL$ 腐蚀/h	耐11% $NaOH$ 腐蚀/d	耐饱和的 $NaCl$ 腐蚀/d
硅烷处理涂层	32	20	46	23
单一涂层	18	13	42	12

从表3.1中可知，明显相比于单一涂层的试样，经硅烷处理过有机涂层的试样具有更好的抗腐蚀性。

### 3.2.2 有机硅烷在镀锌样中的应用

在5%氯化钠溶液中，用硅烷偶联剂JH-112制备的钝化液处理镀锌金属层形成的钝化膜的电极变化曲线表明：阳极和阴极两级的极化曲线都向低得电流方向进行移动。

表明硅烷形成的钝化膜对镀锌金属层的电化学腐蚀具有较强的抑制作用，使自腐蚀的电流密度降低，从而使镀锌金属层的耐腐蚀能力有所提高。

### 3.2.3 有机硅烷在铝合金中的应用

由于铝制品在日常生产生活的普遍的应用,人们对有机硅烷较早的研究和应用的防腐保护主要作用铝和铝合金的制品。Palanivel 研究有机硅烷膜可以取代铬酸盐氧化膜,甚至优于铬酸盐的耐腐蚀性; Metroke 用电化学技术探索硅烷膜作用于铝合金的防腐效果<sup>[55]</sup>, 结果发现的耐腐蚀性得到加强随着其烷基链增长; 胡继铭等用 NaCl 溶液研究极化曲线确认表面上形成的铝合金 BTSE 硅烷膜的性能,证实了 BTSE 薄膜是颗粒侵蚀基材的屏障。

### 3.2.4 在汽车处理中的应用

汽车车前加工处理行业充满挑战和竞争,环保法规越来越严格,能源和原材料成本日渐增加,以及劳动力成本上升,使得原材料供应商不断进行技术创新,开发新的产品,以满足汽车行业的新要求。

法国的雷诺工厂在 2008 年第一季度,第一汽车生产线的整车批量试验,目前正在道路试验; 欧宝工厂在德国的第一个汽车生产线 2008 年 7 月正式批量生产; 经过 Chemetall 公司数年的研发和欧洲和美国主要的汽车厂共同努力、全面合作,硅烷处理技术已率先由法国标致-雪铁龙测试认可和批准,并正式投入批量生产(截至 2010 年 6 月生产的 100,000 辆); 其他较大的汽车公司的测试工作正在按计划进行。有很多硅烷处理替代磷化汽车项目即将在未来 12 月内展开,这些项目大部分在欧洲,部分将在北美,亚洲(包括中国)的一些项目,前处理汽车工艺的创新时代已经到来。汽车防腐蚀是要求最苛刻的,若整车生产线可以使用,其他的生产线就可以放心使用。例如,汽车等速传动轴涂装生产线和客车车架阴极电泳涂装生产线。

硅烷技术在汽车行业的仍处于实验阶段,只有汽车零部件在工业领域进行应用。表面预处理国际知名的专业公司 Chemetall 公司正在开发硅烷技术在汽车工程领域的应用项目。

2003 年,硅烷技术率先在宝马汽车公司进行了测试,使用硅烷处理技术处理 2 块门样,动态腐蚀和驱动也进行了测试,测试结果符合宝马公司的测试指标。随后的 2005 年,宝马,奔驰,奥迪,雷诺,大众,欧宝汽车公司的车辆或零部件进行了测试<sup>[56]</sup>, 的工业应用中尽可能早地以硅烷技术对汽车进行预处理, Chemetall 公司正在继续着手以下几方面的工作:

(1) 与电泳涂料供应商BASF、、Dupont、PPG N ippon等公司合作, 优化电泳粗糙度和外观、阴极电泳涂料的相关参数、泳透力以及锐边保护性能等相关技术问题。

(2) 继续进行的系统的操作稳定性测试, 以积累的汽车工业和一般工业的应用经验。

### 3.2.5 灭火器筒体内外粉末涂装

灭火器的内部和外部要求粉末喷涂的, 通常是磷化处理, 残留物附着在表面, 不能保证腔体涂层的质量, 以及该过程工序很复杂。

传统的磷化工艺处理方法如下:

预脱脂-脱脂-水洗-表调-磷化-水洗-热水洗-脱水干燥。预先脱脂, 脱脂, 磷化, 热水洗步骤中的混合物加热至 40~60℃。

该硅烷的处理的流程: 超声波脱脂-水洗-纯水洗-硅烷的处理-脱水后干燥。它的特征在于, 只有超声波脱脂工序需要加热到 40~60℃<sup>[57]</sup>, 并且比传统的磷化工艺可以节省 4 个步骤。

## 第四章发展趋势

延续了2011年的复苏态势，2013年世界经济仍继续复苏，世界的变化也明显的表现在有机硅行业上。表1.1，表1.2分别是2012年几大公司有机硅产业的销售和利润情况。

表4.1 几家大公司的有机硅产业销售情况

Tab.4.1 Organic silicon sale figures of several companies

公司名称	销售额(亿美元)	同比增减率(%)	所占比例(%)
道康宁	65.2	7.0	41.90
迈图有机硅	21.3	1.0	15.1
瓦克有机硅	21.6	0.60	13.3
信越有机硅	16.45	-5.30	10.61
蓝星有机硅	约 10.2	-0.30	6.71
新安有机硅	3.67	14.01	2.42
宏达	1.51	-0.47	1.00
东岳有机硅	1.71	94.66	1.10
其它	12.0		7.81
合计	153.5		100.0

由表1.1可见，2013年全球的有机硅产业的市场总额约155亿美元，除去东岳有机硅公司的销售额增大以外，其它的几乎所有的公司的有机硅产业的销售额都有不同程度的下降，但美国的道康宁有机硅产业的销售额的增长率仍然是美国的GDP增长率的三倍左右。迈图、道康宁、瓦克和信越四大跨国公司的有机硅烷产业的销售总额几乎占据了全球的有机硅市场的总额的80%的超高份额<sup>[58]</sup>，仅道康宁一家的有机硅产业份额就占据了44%，仍然处于有机硅企业的领导者的地位<sup>1</sup>。

表4.2 几家大公司的有机硅产业利润情况

Tab.4.2 Organic silicon industrial profit of several companies

公司名称	营业利润(万美 元)	利润率	同比增减(个百 分点)
道康宁	61301	9.52	-2.52
瓦克有机硅	23714	11.52	-3.04
信越有机硅	40675	23.77	1.08
江西星火有机硅 厂	502	1.97	8.67
新安有机硅	6464	17.56	10.30
宏达	1946	13.04	9.40
东岳有机硅	-1211	-7.10	-8.33
合计	133404	12.01	

由表1.2可见, 2012年几家大公司的有机硅业务的销售利润都不同程度的下降, 降幅在1%~11%之间。瓦克、信越、道康宁、星火、宏达、新安及东岳七大公司的有机硅业务的利润总和为13.35亿元, 比2011年大约下降15.5%; 平均的利润率是12.0%, 比2011年的下降约1.8个百分点。总体看来, 全球的有机硅行业的发展前景还是可观的<sup>[59]</sup>。

去年我国发布了一系列的产业的结构的政策以及变更, 其中的有机硅行业已经被列入到国家鼓励的促进发展行业, 毫无疑问地将会促进国家的有机硅烷产业的健康且持续的发展。并且随后我国又颁布了新型的产业结构的调整相关的目录, 在该目录中苯基卤硅烷、乙烯基硅氧烷、乙烯基氯硅烷等新型的有机硅单体, 含氢苯基、苯基含乙烯基硅油、苯基硅橡胶类等具有比较高性能的橡胶以及他的杂化材料, 苯基甲基有机硅树脂等具有比较高性能的树脂类材料, 对若干的烷氧基硅烷类等的高效偶联剂等的综合利用都被列入到其中。

有机硅烷膜对金属表面的防腐蚀处理或一种新的处理技术。由于其独特的结构和优异的性能, 对无机和有机的材料都具有具有良好的结合力, 因此, 使用有机硅烷薄膜或其溶液对金属表面处理已被应用到各种金属和金属合金的防腐蚀中。虽然在腐蚀领域正日益的兴起技术, 但其应用范围仍然是比较小的, 在这方面, 目前的研究主要是用在铝、锌、镁和其它金属或合金领域, 碳素钢领域等的工程材料还需要进一步的研究和发展。如今, 环境继续恶化, 自然灾害频发, 国家环保正在受到越来越多的关注, 不含磷酸盐, 低能源消耗, 并且不含有镍, 锰, 铬等重金属离子, 完全取代铬酸盐有机硅烷非常值得期待和信任。克服其缺陷, 改善有机硅烷提高自身的性能将继续探讨和研究。延

长其使用寿命,以加强其稳定性,制备各种复合膜,添加新的功能是有有机硅烷未来的的研究和发展趋势。

在硅烷化的处理过程中,人们都在探索进一步提高处理的效果的方法,新的方法例如硅烷的电沉积将会是未来研究的热点。除此外,在硅烷的溶液中加入一些添加剂在硅烷复合涂层表面,以及与其他的金属表面处理的方法结合应用也将是金属表面硅烷化的处理的新的研究方向。

同一时间,硅烷的水解和失效的等问题也将受到大家的关注。水解动力学,电化学分析是在线测试的理想的方式,会有设备简单,方便,易于数据采集计算机连接等优势。如果能够建立一套电化学的检测方法,有望得到各种不同条件下的硅烷水解的动力学的信息。除了高效的硅烷水解催化剂,而失效抑制剂的发展也将是硅烷化处理走向工业应用的关键所在。硅烷试剂作为一种具有独特结构的硅化合物,架起了无机物与有机物之间的桥梁,改进的许多材料的缺陷,表面的硅烷化试剂的金属防腐蚀技术的发展已初步形成的方向,其具有一个有明显的优势。对于典型的金属涂层在磷化和钝化过程中广泛使用的,这个过程工艺成熟,废物处理成本低。随着环保要求一步一步的提高和环境意识的增强,特别是各国在允许铬大大降低排放量,促使我们考虑的其他过程和化学处理试剂,以取代旧的磷化和钝化技术。

将硅烷试剂用于以金属的防腐和金属材料表面的预处理真的可以产生非常鼓舞人心的效果,目前硅烷试剂的应用正成为一个新兴的领域。由于具有无污染,易处理,良好的抗腐蚀性,涂层与基体结合非常牢固等特点相结合,如果我们能够实现产业化代替了污染很严重的磷化、钝化的前处理工艺,这将是金属材料表面处理行业产生深远的影响。为了可以更有效地工业化,就必须使做出的硅烷处理液更稳定,因此,从水解机制的考虑,要考虑降低添加剂的应用将能更好地使用。新的、更有效的硅烷还有待开发。

有机硅烷偶联剂可用于几乎所有的金属表面预处理,代替磷化和钝化<sup>[60]</sup>,可以用作腐蚀抑制剂,为了提高涂层的耐腐蚀性能,即使在没有有机涂层也可以有良好的保障作用。偶联剂作防腐蚀涂料在溶剂型涂料和低温(200°C)固化(塑料)是可行的,但在氟塑料,聚苯硫醚高温(400°C)耐腐蚀的应用涂料有待进一步探讨,如有机硅烷膜高温挥发分解不能达到预期的目的。在工业上具有广泛的应用前景,如减少偶联剂的凝聚力和组合物的灵敏度,提高槽液的稳定性和使用寿命,有机硅烷作特定交联剂的情况下对金属进行预处理,研究和开发新的硅烷偶联剂。

## 参考文献

- [1] 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.腐蚀与防护,2000(4):157~158
- [2] 王明新.有机硅烷在金属腐蚀与防护中的应用现状与发展趋势.高校理科研究.
- [3] K Brown.Method of treating metals using amino silanes and multi-silyl- functional silanes in admixture [P] .Pat.:US6,596,835B1.
- [4] 张微,龙军峰,张津,等.硅烷增强镁合金防腐有机涂层的研究[J].表面技术,2009,38(6):51- 53.
- [5] 吴海江,卢锦堂,陈锦虹。热镀锌钢表面硅烷膜耐蚀性能的初研究 [J] .腐蚀与防护,2006,27(1):14- 17.
- [6] PalanivelV,Danqing Z.Nanopartiele- filled silane films as chromatereplacements for aluminum alloys [J] .Progress in Organic Coatings,2003,47(3/ 4):384- 392.
- [7] MetrokeTL,Gandhi J S.Corrosion resistance properties of ormosilcoatings on 2024-T3aluminum alloy [J] .Progress in Organic Coatings,2004,50(4):231- 246.
- [8] 张 瑞.金属磷化处理技术的研究进展.洛阳师范学院学报.2009,28(5):81~84
- [9] 雷作斌,胡梦珍.金属的磷化处理[M].北京:机械工业出版社,1992:80~112
- [10] Zimmermann D, et al. Microscopic local elements in the phosphating p rocess [ J ]. Electrochim Acta, 2003, 48:3267 - 3277.
- [11] 李新立.磷化(I)-基本原理及分类[J].材料保护,1994,27(2):38~39
- [12] 王春明.金属磷化处理(二)[J].电镀与环保,2000,20(6):23~28.
- [13] Breur H J A, etal. Electrochemical impedance study on the formation of biological iron phosphate layers [ J ]. Elec2trochim Acta, 2002, 47: 2289~2295.
- [14] Gorecki G. Imp roved Iron Phosphate Corrosion Resistanceby Modification with Metal Ions [J]. Metal Finishing .1995, 193 (3) : 16 - 38.
- [15] Go recki G. Corrosion Resistance of Iron Phosphate Coatings and the Influence of Accelerator Choice[ J ]. Metal Finishing, 1992, 190 (8) : 7 - 8.
- [16] 邝钜焯.稀土硝酸盐对磷化过程的促进作用[J].稀土.2006,27(1):80-82.
- [17] 李宁,徐翔春.电化学磷化与传统磷化工艺比较[J].汽车工艺与材料.2004,4:35-36.
- [18] Ravichandran K, et al. Acceleration of the Phosphating Process - The Utility of Galvanic Coup ling [ J ]. MetalFinishing, 2000, 9: 48 - 54.
- [19] 张树霞,等.用电化学方法加速低温磷化过程[J].北京化工大学学报,1996,23(1):62-67.

- [20] 袁永壮. 磷化前的表面调整工艺[J]. 腐蚀与防护. 2006, 27(11): 23~25.
- [21] 邬庆平, 等. 磷化研究的进展[J]. 材料保护. 1998, 31(4): 24~25.
- [22] 刘娅莉, 等. 铁系磷化技术应用[J]. 电镀与环保. 2003, 23(3): 19~23.
- [23] 张圣麟, 张小麟. 铝合金无铬磷化处理[J]. 腐蚀科学与防护技术. 2008, 20(4): 279~282.
- [24] 连建设, 等. 镁合金表面的锌系磷化及阴极电泳[J]. 江苏大学学报. 2007, 28(1): 37~40.
- [25] 王洁, 等. AZ31镁合金表面磷化工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 4: 55~56.
- [26] 刘吉明, 刘惊, 张金涛. 铝合金表面BTSE 硅烷化处理研究[J]. 金属报, 2004, 40(11): 1189~1194.
- [27] Van Ooij W J, Zhu D. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes- An Overview [J]. Tsinghua Science and Technology, 2005, 10(6): 639.
- [28] 王双红, 刘常升, 单凤君. 镀锌样的有机硅烷钝化技术及其研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(1): 35~37.
- [29] 张茹, 陈慕祖. 硅烷技术在前处理中的实际应用 [J]. 现代涂料与涂装, 2009, 12(4): 46~50.
- [30] 张明宗, 管从胜, 王威强. 有机硅烷偶联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): 96~100
- [31] 郑淳之, 梅建. 水处理剂和工业循环冷却水系统分析方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999, 69~98
- [32] 徐燕莉. 表面活性剂的功能. 北京: 化学工业出版社. 2000, 203
- [33] 中国蓝星化学清洗总公司. 实用精细化工产品配方与应用. 1993, 214
- [34] 邵忠宝, 张丽君, 牛顿等. 腐蚀科学与防护技术. 1999, 11(5): 311
- [35] 羊波, 金洪光, 李妍等. 有机硅工业现状及发展. 河北化工. 2008, 31(5): 29~31
- [36] 王春江. 有机硅化合物的生产现状与发展趋势[J]. 江苏化工. 2002, 30(2).
- [37] 王志勇, 等. 氨基长链烷烃共改性聚硅氧烷的合成[J]. 有机硅材料. 2006, 20(4): 179~182.
- [38] 韩红滨, 等. 氟碳防水防油剂的研究新进展[J]. 精细化工. 2004, (7): 537~539.
- [39] 傅积赉. 发展我国有机硅产业的建议[J]. 有机硅材料. 2000, 14(4): 1~4.
- [40] 孙宗连. 国内外有机硅生产现状及市场分析[J]. 精细与专用化学品, 2005, 13(24): 30~34.
- [41] 黄大勇, 曹洪新 王忠良等. 新型涂装前处理技术. 汽车工艺与材料. 2010(3): 25~26
- [42] 邬继荣陈利民许文东新型硅烷偶联剂研究进展化工生产与技术2009, 16(4): 49~50
- [43] 辛忠. 合成材料添加剂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 188.
- [44] 蔡宏国, 申建一. 硅烷偶联剂及其进展[J]. 现代塑料加工应用. 1993, 5(5): 47~51.
- [45] 王淑荣. 硅烷偶联剂的开发现状及发展趋势[J]. 精细石油化工. 1995, (5): 33~37.
- [46] 吴森纪. 有机硅及其应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社. 1990: 282.
- [47] 蒋究明. 硅烷偶联剂在填充复合材料中的应用[J]. 国外塑料. 1994, 12(2): 5~12.
- [48] 杜禧. 浅谈有机硅过氧化物偶联剂[J]. 特种橡胶制品. 1998, 19(6): 16~19.
- [49] 彭自力, 韩关佑. 长链烷基硅烷偶联剂HD-109 的合成[J]. 浙江化工. 2004, 36(6): 10~12.
- [50] 朱淮军, 廖洪流, 李凤仪. 长链烷基硅烷偶联剂的合成研究[J]. 化工新型材料.

- 2005, 133(19):54~58.
- [51] 陈慕祖. 涂装预处理技术的革命性变革[J]. 上海涂料. 2011, 49(3): 36~38
- [52] 陆峰. 铝合金表面硅烷处理后腐蚀性能的研究[J]. 材料工程. 1999(8):18~20
- [53] W. J. van Ooij . Proposal of Corrosion Protection of Al Cathodes in Zinc Electrolysis, Dec. 1996.
- [54] Nie Tang . Modification of Polymer-Metal Interface for Corrosion Improvement, Ph. D Thesis, University of Cincinnati, 1996.
- [55] B. C. Zhang . Adsorption of Silane Films on Iron Surface, Ph. D. Thesis, University of Cincinnati, 1997.
- [56] V. Subramanian and W. J. van Ooij . Corrosion, 1998, 54(3): 204.[5]
- [57] F. J. Boerio and C. H. Ho. J. Adhesion, 1987, 21(1):25.
- [58] W. J. van Ooij and A. Sabata. U. S. Patent 5, 108, 793, 1992.
- [59] 朱丹青<sup>1</sup>, Wim J. van Ooij<sup>1</sup>, 王—建金属表面硅烷处理技术电镀与涂饰. 2010, 28(10):68~71
- [60] 赵安伟, 华云, 武英杰. 硅烷工艺探讨现代涂料与涂装. 2011, 14(6) 59~61

## 致 谢

在刘彦军老师的耐心指导下，经过一年的学习实践，完成了本论文。在论文的完成工作中，老师在参考文献的筛选、实验的操作、论文的写作规范等许多方面都给予我无私的帮助和鼓励，在老师的帮助下，我攻克了课题中遇到的种种难关，按期顺利的完成了本工作，与此同时，老师在学术研究中严谨细致的工作态度、浩瀚的知识储备、追求创新的精神以及敏锐的思维都深深影响了我，在我将来的生活工作中，这将是一笔宝贵的财富。毕业之际，向老师表达衷心的感谢。

在论文工作的完成中，还得到了本专业其他老师帮助和指导，以及化学工艺专业的程林咏，葛建楼、李斌等同学的帮助，在此，向他们表达诚挚的感谢之情

最后，衷心感谢所有的关心，帮助以及支持我的同学和老师。

## 硕士期间发表论文

- 1、金属表面有机硅复合膜的耐腐蚀性 大连工业大学学报