



华南理工大学

South China University of Technology

# 硕士学位论文

金属表面硅烷膜的制备工艺优化  
及改性研究

作者姓名	杨玉昌
学科专业	化学工程
指导教师	涂伟萍 教授
所在学院	化学与化工学院
论文提交日期	2013 年 4 月

# **Research on Preparation Process and Performance of Silane Films on Cold Rolled Steel**

A Dissertation Submitted for the Degree of Master

**Candidate: Yuchang Yang**

**Supervisor: Prof. Weiping Tu**

South China University of Technology

Guangzhou, China

分类号: TQ 32  
学 号: 201020120529

学校代号: 10561

## 华南理工大学硕士学位论文

# 金属表面硅烷膜的制备工艺优化及改性研究

作者姓名: 杨玉昌

指导教师姓名、职称: 涂伟萍 教授

申请学位级别: 硕士

学科专业名称: 化学工程

研究方向: 精细化工

论文提交日期: 2013 年 04 月 29 日

论文答辩日期: 2013 年 06 月 06 日

学位授予单位: 华南理工大学

学位授予日期: 年 月 日

答辩委员会成员:

主席: 邹华生

委员: 涂伟萍 方利国 龙新峰 叶勇



# 华南理工大学

## 学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：杨正昌

日期：2013 年 6 月 6 日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属华南理工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许学位论文被查阅（除在保密期内的保密论文外）；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

本学位论文属于：

☐ 保密，在\_\_\_\_\_年解密后适用本授权书。

☒ 不保密，同意在校园网上发布，供校内师生和与学校有共享协议的单位浏览；同意将本人学位论文提交中国学术期刊(光盘版)电子杂志社全文出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》，传播学位论文的全部或部分内容。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：杨正昌  
指导教师签名：陈书华

日期：2013 年 6 月 6 日

日期 2013 年 6 月 7 日

## 摘 要

硅烷化金属表面处理技术是一种新型的“绿色”环保表面处理技术，具有所用原材料合成简单，无污染，成本低，适用性广等特点。成为了国内外学者研究取代传统磷化处理的研究重点。然而，由于硅烷自身结构的原因，传统硅烷体系中硅醇之间易发生缩合，具有不稳定，安全性差等缺点，并且相比于传统磷化工艺性能略有不足。因此，本文中采用低醇含量水基硅烷体系在金属表面制备硅烷膜，并在该体系的基础上对硅烷膜的水解、制备工艺进行优化。

选取硅烷 BTMSE 作为研究对象，采用单因素水平试验研究水基硅烷溶液制备过程中的 pH 值、乙醇/去离子水比、水解时间、硅烷浓度等因素对硅烷溶液的影响。采用正交试验，考察硅烷浓度  $V_1$ 、溶液 pH 值、 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{去离子水}}(V_2)$ 、水解时间( $t_1$ )对配置硅烷溶液的影响，得出硅烷水解液的最佳制备工艺条件为： $u(\text{BTMSE}):u(\text{乙醇}):u(\text{去离子水})=5:75:20$ ，水解时间为 24 小时，pH 值为 4。

针对于纯硅烷膜在防腐性能上的不足，采用具有高耐腐蚀性能的锆元素盐对硅烷溶液进行掺杂改性处理。

采用正交试验研究硅烷-锆盐复合膜的最佳制备条件：锆盐浓度、浸渍时间、固化时间、固化温度进行考察，探讨研究表明，最佳制备工艺条件为锆盐浓度  $V_3=2\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 、浸渍时间  $t_2=5\text{min}$ 、固化时间  $t_3=30\text{min}$ 、固化温度  $t'=130^\circ\text{C}$ 。采用 EIS 谱图，极化曲线以及硫酸铜点滴实验考察硅烷-锆盐复合膜的耐腐蚀性能。结果表明，硅烷-锆盐复合膜的极化腐蚀电流为纯硅烷膜的 30%，极化电阻为纯硅烷膜的 2 倍。硅烷-锆盐复合膜的腐蚀电位为 -0.438V，相比于纯硅烷膜的腐蚀电位 -0.541V 有较大的提升。通过 SEM 考察复合膜表面形态，硅烷-锆盐复合膜相比于纯硅烷膜有更好的致密性。红外谱图发现，锆盐掺杂硅烷体系在金属表面形成了以 Si-O-Si 键为主体的网状防护膜，并与金属离子之间存在价键。XPS 分析发现，锆盐在金属表面并非物理性沉积过程，而是与硅烷，铁之间发生反应，形成 Si-O-Zr 键位。

**关键词：**水基硅烷溶液；氟锆酸钠；复合膜；XPS 分析

## ABSTRACT

Silanization of metal is a new and environment-friendly surface treatment technology, which has great advantages such as low cost, no pollution, wide application and excellent corrosion resistance. It has been studied widely in the world in order to replace the pollutive chromate passivation and phosphating treatments in the metal surface pretreatment industry. However, as a result of the structure of the silane coupling agent (SCA), the traditional silanization pretreatment technology is alcohol-rich, which has caused some restriction for its industrial applications. And also, the properties of the silane film is less corrosion-resistance than the phosphating films. With regards to these deficiencies, a low alcohol content and water based silane system was used in the metal surface pretreatment. And on the basis of this system, the performance of silane films is optimized.

SCA BTMSE has been selected in this research, the effects of pH of the silane solution, the ethanol / water ratio the hydrolysis time and silane concentration were studied by signal factor experiments. The effects of silane concentration ( $V_1$ ), the pH of the solution,  $V_{\text{ethanol}}:V_{\text{water}}(V_2)$  and the hydrolysis time( $t_1$ ) were studied by orthogonal experiments. The optimum conditions of preparing the silane solution were showed as:  $u$  (BTMSE):  $u$  (Ethanol):  $u$  (water) =5: 75: 20; hydrolysis time, 24h; pH, 4;

$\text{Na}_2\text{ZrF}_6$  were added into the solution in order to improve the corrosion resistance of silane film. The effects of the optimum process conditions of preparing Zirconia-silica film were studied by the orthogonal experiments. The results show that, the optimum conditions were:  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$  concentration  $V_3=2\times 10^{-3}\text{mol/L}$ ; dipping time  $t_2=5\text{min}$ ; curing time  $t_3=30\text{min}$ ; curing temperature  $t'=130^\circ\text{C}$ . The anti-corrosion property of the coating was measured by electro-chemical testing methods and  $\text{CuSO}_4$  dripping experiment. The results show that, the corrosion current of the complex film was 30% of the silane film's. The polarization resistance of the complex film was twice than the silane film's. The corrosion potential of the complex film was -0.438V which was much higher than the corrosion potential of the silane film. The functional groups, morphology and composition were investigated by SEM, FTIR and XPS methods, respectively. The SEM analysis showed that, the compactability of the complex film was much better than the silane film. The IR results showed that, Si-o-Si bond was founded on the surface of the metal. The XPS analysis reveals that Si-O-Zr bond was formed on the surface.

**Key words :** Water-based silane solution ;  $\text{Na}_2\text{FZr}_6$  ; Complex film ; XPS analysis

# 目 录

摘 要.....	VI
ABSTRACT.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 金属的腐蚀与防护.....	1
1.1.1 金属腐蚀的分类.....	1
1.1.2 金属腐蚀的防护.....	2
1.2 冷轧钢表面预处理常用技术.....	3
1.2.1 铬化处理.....	3
1.2.2 磷化处理.....	4
1.2.3 其他处理方法.....	5
1.3 硅烷化处理技术.....	5
1.3.1 硅烷偶联剂概况.....	5
1.3.2 硅烷偶联剂结构特点.....	7
1.3.3 硅烷偶联剂作用机理.....	8
1.3.4 硅烷偶联剂使用方法.....	10
1.3.5 硅烷偶联剂防腐蚀机理.....	10
1.3.6 应用现状.....	12
1.4 本课题研究的意义及内容.....	13
1.4.1 本课题研究的意义.....	13
1.4.2 本课题研究的主要内容.....	14
第二章 实验内容与方法.....	17
2.1 实验材料及性状.....	17
2.1.1 实验材料.....	17
2.1.2 主要材料介绍.....	17
2.1.3 实验仪器.....	18
2.2 实验过程流程图.....	19
2.3 主要试验方法.....	19
2.3.1 电导率分析.....	19

2.3.2 硫酸铜点滴实验 .....	19
2.3.3 塔菲尔曲线 .....	20
2.3.4 阳极极化曲线 .....	21
2.3.5 电化学交流阻抗测量 .....	21
2.3.6 电镜 (SEM) .....	22
2.3.7 红外反射吸收光谱仪(FT-IR) .....	22
2.3.8 光电子能谱分析 (XPS) .....	23
2.3.9 正交试验 .....	23
<b>第三章 单硅烷水基体系硅烷膜制备工艺优化 .....</b>	<b>24</b>
3.1 引言 .....	24
3.2 硅烷水解缩合理论基础 .....	24
3.2.1 硅烷水解机理 .....	24
3.2.2 缩合机理 .....	25
3.3 硅烷的选择 .....	25
3.4 水解工艺的选择 .....	27
3.4.1 水解溶剂的选择 .....	27
3.4.2 水解检测方法的确定 .....	27
3.5 实验过程 .....	27
3.5.1 pH 值对溶液稳定性的影响 .....	27
3.5.2 乙醇/水比例的影响 .....	27
3.5.3 水解时间的影响 .....	28
3.5.4 硅烷浓度的影响 .....	28
3.5.5 硅烷溶液的制备工艺优化 .....	28
3.6 结果与讨论 .....	28
3.6.1 pH 值对溶液稳定性的影响 .....	28
3.6.2 乙醇/去离子水比的影响 .....	29
3.6.3 水解时间的影响 .....	33
3.6.4 硅烷浓度的影响 .....	34
3.6.5 硅烷溶液制备正交试验 .....	34
3.7 本章小结 .....	35



第四章 硅烷-锆盐复合膜的制备及性能表征 .....	36
4.1 前言 .....	36
4.2 实验过程 .....	36
4.2.1 电极的制备 .....	36
4.2.2 硅烷-锆盐复合膜的制备 .....	37
4.2.3 硅烷膜的制备过程 .....	37
4.2.4 硅烷-锆盐复合膜的电化学分析 .....	37
4.2.5 硅烷-锆盐复合膜表面形貌分析 .....	37
4.2.6 傅里叶红外光谱(FTIR)分析 .....	37
4.2.7 光电子能谱分析(XPS)分析 .....	38
4.3 结果与讨论 .....	38
4.3.1 硅烷-锆盐复合溶液制备优化 .....	38
4.3.2 硅烷-锆盐复合膜耐腐蚀性能考察 .....	40
4.3.4 硅烷-锆盐复合膜表面 SEM 分析 .....	43
4.3.5 硅烷-锆盐复合膜结构分析 .....	45
4.3.6 锆盐在金属表面成键及防腐机理探讨 .....	49
4.4 本章小结 .....	50
结论 .....	52
参考文献 .....	54
攻读硕士学位期间取得的研究成果 .....	59
致 谢 .....	60

# 第一章 绪论

## 1.1 金属的腐蚀与防护

自然界中，除了金、铂等贵金属外，很少有纯金属的存在。绝大多数的物质都有变成氧化物或者形成稳定化合物的倾向。因此，从矿石或者氧化物中提炼完成所需的金属材料，例如：铁、铜、铝时，他们就开始有了回归到稳定状态的趋势。

金属材料受周围介质的作用而损坏，称为金属腐蚀。最常见的腐蚀形态是金属的锈蚀。腐蚀时，在金属的界面上发生了化学或电化学多相反应，使金属转入氧化(离子)状态。这会显著降低金属材料的强度、塑性、韧性等力学性能，增加零件间的磨损，恶化电学和光学等物理性能，破坏金属构件的几何形状，缩短设备的使用寿命，甚至造成火灾、爆炸等灾难性事故<sup>[1]</sup>。美国 1975 年因金属腐蚀造成的经济损失为 700 亿美元，占当年国民经济生产总值的 4.2%。据统计，每年由于金属腐蚀造成的钢铁损失约占当年钢产量的 10~20%。金属腐蚀事故引起的停产、停电等间接损失就更无法计算。

### 1.1.1 金属腐蚀的分类

根据金属腐蚀过程机理的不同，按腐蚀的反应历程可以将腐蚀分为物理腐蚀、化学腐蚀、电化学腐蚀三类<sup>[1]</sup>。

物理腐蚀：金属由于单纯的物理作用而引起的破坏。熔融金属中的腐蚀就是固态金属与熔融液态金属相接处引起的金属溶解或者开裂。这种腐蚀产生的原因不是由化学作用引起的，而是由于物理的作用，形成了合金，或液态金属渗入晶界造成的。

化学腐蚀：指非由于电解质与金属表面直接发生纯化学作用而引起的破坏。化学腐蚀的反应历程的特点是非电解质中的氧化剂与金属表面的原子之间，直接发生氧化还原反应，形成腐蚀产物。腐蚀过程中电子的传递是在金属与氧化物之间直接进行，没有电流产生。在自然界当中，纯化学腐蚀的情况并不多。主要为金属在无水的有机液体合气体中腐蚀以及在干燥气体中所发生的腐蚀。

电化学腐蚀：电化学腐蚀是指金属表面与离子导电的介质发生电化学反应而引起的破坏。任何以电化学机理进行的腐蚀反应至少包含一个阳极反应和一个阴极反应，并以流过金属内部的电子流和介质中的离子流形成回路。

电化学腐蚀是自然界中最普遍最常见的腐蚀。大多数的腐蚀过程都是电化学反应过程。金属在大气、海水和土壤等介质中，在各种电解质水溶液中，所发生的腐蚀皆属于

电化学腐蚀<sup>[2]</sup>。

### 1.1.2 金属腐蚀的防护

造成金属腐蚀的原因很多，影响因素也各不相同，因此，对每一具体的腐蚀体系，应该根据各种措施的防腐效果，施工难易，腐蚀原因，环境条件及经济效益等综合考虑，以此来确定具体的防腐蚀措施。在生产实际中采用最多的防腐蚀技术大致可以分为如下几类<sup>[3]</sup>：

(1) 合理选材。根据不同的介质和工艺条件，从材料的抗腐蚀性能考虑，考虑到材料的结构、性质及其使用中可能发生的变化，选用合适的金属材料和非金属材料。例如，石肖酸是氧化性酸，应选用在氧化性介质中易形成良好的氧化膜的材料，如不锈钢、铝等材料。盐酸是还原性酸，一般选用非金属材料。

(2) 阴极保护。阴极保护主要利用金属电化学腐蚀原理，将被保护的金属进行阴极极化，使电位负移到金属表面阳极的平衡电位、消除其电化学不均匀性所引起的腐蚀电池，使金属免遭腐蚀。阴极保护技术是一项成熟的、经济效益十分显著的电化学保护技术。近 30 年来，阴极保护在技术应用上面有了非常迅速的进展。与阴极保护技术相关的设备，材料附配装置等配套设施逐渐完善，控制和监测手段也更加先进，应用范围在不断扩大。我国的阴极保护技术的研究和开发主要在建国以后开始进行的。1976 年后，我国的阴极保护技术发展迅速，在研究方面取得了长足的进展。在 1996 年，北京有色金属研究总院建成了高电位镁阳极生产线，目前达到 4000 吨/年的规模。其产品已达到世界先进水平，我国也因此成为第二个能供用高电位镁阳极的国家。目前，该院正在研究开发新型复合牺牲阳极，也是一种很有潜力的产品。

(3) 阳极保护。阳极保护是在某些电解质溶液中，将可钝化的被保护金属作为阳极，施加外部电流进行阳极极化到某一电位范围，使之生成钝化膜以减少或防止金属腐蚀的方法。

(4) 介质处理。包括调节介质的 pH 值及改进介质的湿度，取出介质中促进腐蚀的有害成分等方法。

(5) 加缓蚀剂。当缓蚀剂以适当的浓度和形式被加入环境或介质中时，可以防止或减缓材料腐蚀，因此缓蚀剂也可以称为腐蚀抑制剂。它的用量很小(0.1%~1%)，但效果显著。这种保护金属的方法称缓蚀剂保护。缓蚀剂用于中性介质（锅炉用水、循环冷却水）、酸性介质（除锅垢的盐酸，电镀前镀件除锈用的酸浸溶液）和气体介质（气相缓蚀剂）。

(6) 金属表面覆盖层。在金属表面喷、衬、渗、镀、涂上一层具有耐腐蚀性的物质,例如将金属进行磷化、氧化,使金属基材与腐蚀介质隔离开已达到防治腐蚀的目的。其中,喷砂、磷化、铬酸盐钝化等技术在涂装前处理中被广泛应用。磷化处理在众多的化学表面处理技术中占有非常重要的地位。

## 1.2 冷轧钢表面预处理常用技术

冷轧钢有加工性能优良,表面光洁等特点,在制造汽车、工业设备、家电等各种工程机械领域有着非常广泛的应用。防止冷轧钢表面腐蚀最普通的方法就是在冷轧钢表面上施用覆盖层保护。覆盖层可将金属制品与周围介质隔离开,使金属表面与介质之间的原电池作用不能发生,从而达到减少腐蚀的发生。除了防腐蚀外,覆盖层还有一定的装饰性或者功能性。目前涂料涂层被广泛的应用于汽车、家电、建筑物等外表面防护上。在使用的介质中,涂料涂层一般非常稳定,且形成的漆膜完整无孔,不透介质,有一定的机械强度和适当的弹性。但是进行涂料涂层涂装过程中,由于涂料涂层属于有机涂层,与金属的结合力差,需要在涂装前对金属表面进行前处理,以使得金属表面与有机涂层之间存在很强的结合力。

目前常用的钢铁表面预处理方法主要有铬化处理、磷化处理,这些方法既可以与有机涂层配合使用,也可以作为单一膜层应用。

### 1.2.1 铬化处理

铬化处理是用金属工件与铬酸盐溶液作用,利用铬酸根的强氧化性,对金属基底进行化学氧化,使金属表面生成三价或者六价铬化层。多用于镁、铝及其合金处理,对钢铁也能形成铬化层,但经常与磷化处理混合使用。

铬酸性盐处理液呈酸性或弱酸性,溶液 pH 值为 1.8 左右。成膜剂为  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 助溶剂为  $\text{F}^-$ 。铁表面首先受到腐蚀,产生氢气,氢被铬酸氧化成水。铁表面由于有氢气产生,导致氢离子小号,使局部 pH 上升,溶解的铁一部分氧化成氧化膜,另一部分与六价铬、氟结合,在溶液中以络离子的形式存在<sup>[9]</sup>。铬化反应式如下:



总反应式为:



式中右边项就是铬酸盐氧化膜的主要成分,氧化膜中还含有一定量的六价铬、氟离

子等。在氧化膜在轻微的受损时，因为氧化含有少量的六价铬，能在破损区域生成新的氧化膜，起到自修复的作用。

这层铬化层与基体具有良好的附着力，能有效阻止腐蚀介质对金属基底的侵蚀。铬酸盐钝化膜能提供长效的防腐作用，在外层涂膜破损时仍可为基体金属提供较好腐蚀保护<sup>[4-5]</sup>。目前，几乎所有高强度铝合金均采用铬酸盐钝化进行腐蚀防护处理。但铬酸盐钝化处理过程中存在的 Cr(VI) 为致癌物质，对人类及环境会造成严重危害，已被欧盟等大多数国家全面禁止<sup>[6]</sup>。

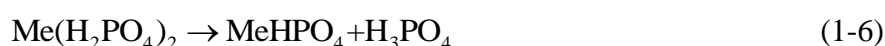
### 1.2.2 磷化处理

磷化是用磷化药剂对金属进行表面处理，在其表面生成一层均匀、细密、耐腐蚀的磷化膜过程，原理上属于化学转化膜处理。在实际中主要是钢铁工艺的表面处理。

磷化过程中含有化学反应与电化学反应两个主要过程。而且，不同的磷化体系以及不同基材的磷化反应机理也不太一样。磷化过程主要是建立在金属浸蚀和促进剂氧还原过程这两个交叉重叠的反应基础上的。原则上说，当金属基材浸入热的稀磷酸溶液中时，金属表面会生成一层磷酸亚铁膜。但由于这种膜的防护性较差，而酸性盐溶液会提高该膜层的防护性能，所以通常的磷化是在含有  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等酸性盐溶液中进行的。以铁为例<sup>[10]</sup>，当金属表面与酸性磷化液接触时，钢铁表面被溶解：

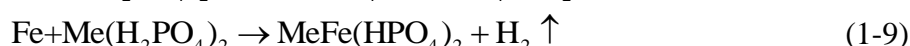


从而金属与溶液界面的酸度降低，由于化学平衡过程，驱使金属表面可溶的磷酸（二氢）盐向不溶的磷酸盐转化，并沉积在金属表面形成磷化膜，其反应为：

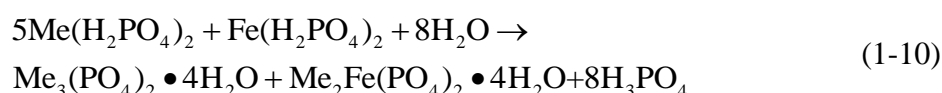


其中 Me 代表 Mn、Fe、Zn、Ca、Ni 等二价金属离子。

同时酸性磷酸二氢盐也可直接与基体金属反应：



一般来讲，多数伪转化磷化膜中都是 4 分子结晶水的磷酸叔盐，最终过程可以写成：



按照药剂成分磷化剂分为铁系磷化剂、锌系磷化剂、锰系磷化剂、锌钙系磷化剂等<sup>[7]</sup>。但由于磷酸盐转化膜技术存在能耗高、产生大量废碱废酸等问题，限制了该技术的应用发展<sup>[8]</sup>。

### 1.2.3 其他处理方法

钛、锆盐转化膜<sup>[11-14]</sup>，主要运用于铝合金的表面防腐处理。含钛酸盐或锆酸盐的处理液与铝合金发生一系列水解作用以及化学反应，生成了由三氧化二铝、氢氧化铝、水合氧化铝、锆或钛与氟的络合物组成的混合杂化膜，此项工艺具有操作相对简单，所生成的膜层与有机涂料结合力强等优点，但是此工艺的耐腐蚀性相比于铬酸盐膜较差，并且所称膜无色难以辨别，在实际工业操作中有一定的困难。

稀土转化膜：高锰酸盐、钼酸盐转化膜<sup>[18-19]</sup>、铈盐转化膜<sup>[15-17]</sup>等。高强度铝合金在1000ppm 氯化铈中处理可形成一种水合氧化铈保护膜，不过为了形成良好的保护膜，处理时间大约会延续20~168小时，这在正常使用上是困难的。这种膜与油漆有良好的结合力，与环氧底漆的附着强度超过铬酸盐膜与环氧的附着强度。不过这种处理方法目前尚在研究阶段，尚未正式投入市场。

## 1.3 硅烷化处理技术

其他几种新型表面处理技术在实际应用中存在着各自的缺陷，为满足日益增长的环保及资源节约的要求，以及满足表面处理中性能的需求，迫切需要开发环境友好的金属表面处理的新方法，为了适应这种新的工艺需求，人们研发出了硅烷化表面处理-这一新的金属表面处理技术。

### 1.3.1 硅烷偶联剂概况

硅烷偶联剂（silane coupling agents，简称“SCA”或“硅烷”）是一类含有3个可水解硅官能团的碳官能硅烷。早起主要应用于玻璃纤维处理剂，随着一系列新型硅烷偶联剂的出现，与其独特性能与显著的改性效果，其应用领域不断的扩大。目前国际上已经产业化的硅烷偶联剂品种有上百种，成为了当代有机高分子工业、复合材料工业以及有机硅工业中不可或缺的化学助剂。

硅烷偶联剂的三大功能<sup>[20]</sup>：

（1）提高可水解基团之间的反应性，有机-无机材料界面的黏结性，以及碳官能团在有机材料表面可固定性；

（2）材料表面改性剂，赋予防静电、防毒、防臭、抗凝血及生理惰性性能；

（3）改善两种不同化学性能材料之间的黏结性，相当于异种基体间的弹性桥联剂，以此来达到提高制品的抗老化、电绝缘、机械、等综合性能的目的。

硅烷偶联剂在如下的五个领域中有广泛的应用：



### (1) 玻璃纤维增强材料

硅烷偶联剂被广泛的应用在玻璃纤维增强复合材料中。硅烷偶联剂中的某些官能团能与玻璃纤维之间发生化学反应,从而玻璃纤维经过硅烷偶联剂处理后,作为增强材料,可与大多数的热固性及热塑性树脂发生反应。树脂通过硅烷偶联剂与玻璃纤维发生化学键和,玻璃纤维即可接收到树脂中产生的应力,从而提高复合材料的强度。与此同时,硅烷偶联剂还可有效的减轻粘结力的退化,有效保持或显著提高复合材料的湿态机械性能及稳定的电气性能。

### (2) 处理无机-有机纳米材料

目前,人们对利用溶胶-凝胶法制备分子水平上的混合材料有极大的兴趣,其也成为当今复合材料研究的热点。该类材料的耐氧化性、耐热性、抗冲击性、机械强度和导电性等性能比高分子聚合物大为改善。因此,聚合物改性的新方向为无机刚性粒子增韧。其中无机相可以是陶瓷、半导体、金属、氧化物等,有机相可以是塑料与橡胶等高分子材料。该复合材料是无机相和有机相在从纳米到亚微米级的范围内结合而形成的。由于两相相容性较差,在基体中,无机刚性粒子易聚集成块,很均匀稳定分散。引入硅烷偶联剂后可以消除这两种材料之间所存在的界面问题,同时显著的改善热塑性树脂的流变性能,还能使无机粒子趋向于更均匀的分布。故而,硅烷偶联剂在处理无机-有机纳米材料中得到了广泛的应用。一般的处理方法是:可直接将硅烷偶联剂加入树脂中,也可预先对填料进行表面处理。表 1-1 是硅烷偶联剂对常见无机非金属材料处理效果。

表 1-1 硅烷偶联剂对常见无机非金属材料处理效果

Table1-1 The effect of SCA for inorganic non-metallic materials

无机材料	处理效果
玻璃、白炭黑、氧化铝、硅酸盐、二氧化硅	效果良好
滑石、陶土、云母、硅灰石、氢氧化铝、铁等金属	有一定效果
石棉、氧化铁、氧化锌、氢氧化镁、二氧化钛	效果很小
石墨、硫酸钡、炭黑、氮化硼、碳酸钙、硫酸钙	几乎无效果

### (3) 制备涂料中的应用<sup>[33]</sup>

目前,硅烷偶联剂(SCA)在制备涂料中的应用一般集中在下面三方面:

- a.用于底涂层以增强涂层与金属基体的粘合性;
- b.用于改善颜料或填料在涂料中的分散性;
- c.用于改性涂料树脂以制成新的功能性涂料。

硅烷偶联剂（SCA）在涂料中的主要作用包括：

- a.改进润湿的结合力，增强耐盐雾腐蚀性能；
- b.提高涂膜的凝聚强度，改善抗起泡性；
- c.减少颜料的分散时间，改进其悬浮性并减少沉淀。

#### （4）有机胶黏剂中的应用

硅烷偶联剂被广泛用作环氧、聚氨酯、聚乙烯醇缩丁醛及丁晴橡胶的粘合剂；丙烯酸、丁基、聚硫、聚氨酯、氯丁以及硅橡胶等密封胶的增粘剂，硅烷偶联剂可有效提高橡胶或树脂对各类基材，的干态粘结力，还能改善其湿态粘结保持率。

#### （5）作为表面改性剂使用<sup>[34]</sup>

硅烷偶联剂其有机基团与聚合物相联，水解基团水解后与无机物相联。硅烷偶联剂现在的应用范围已扩大，有机基团既可以是亲油性有机基团，又可以是亲水性惰性有机基团，这样的硅烷偶联剂只与无机材料表面联结，赋予材料表面以亲油(或憎油)、亲水(或憎水)、脱膜等特性，而本身不与聚合物反应，因此这样的硅烷偶联剂称为表面改性剂。硅烷表面改性剂的部分有机基团、特性及用途如表 1-2 所示。

表 1-2 硅烷偶联剂有机基团、特性及用途

Table1-2 The organic groups, characteristics and applications of SCA

有机基团	特性	用途
甲基	憎水	处理剂、憎水剂
全氟烷基	脱膜、憎水、憎油	脱膜剂、憎水剂、憎油剂
二甲基聚硅氧烷基	亲油、憎水	处理剂
聚醚（氧化烯）基	亲水	处理剂

### 1.3.2 硅烷偶联剂结构特点

硅烷偶联剂通式可用  $\text{YSiX}_3$  表示，它是一类分子中含有两种不同化学性质基团的有机硅化合物。其中，Y 为非水解基团，包括链烯基以及末端带有 Cl、 $\text{NH}_2$ 、SH、 $\text{N}_3$  等官能团的烯基。X 为可水解基团，包括  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{OSiMe}_3$ 、Cl、OMe、OEt 及 OAc 等。Y 中所带的官能团容易和有机聚合物中的官能团，如 OH、 $\text{NH}_2$ 、COOH 等反应，从而使硅烷偶联剂与有机聚合物连接。当硅官能团水解时，则 Si-X 转化为 Si-OH，并副

产生 HX，如中性的 MeOH、EtOH、MeOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH 及酸性的 HCl、HAc 等。而 Si-OH 即可与其他分子中的 Si-OH 或被处理基材表面的 Si-OH 发生缩合脱水反应形成 Si-O-Si 键结合，甚至还可以与某些氧化物反应，生成稳定的 Si-O 键合，从而使硅烷得以和无机物或金属连接。表 1-3 中列出了一些具有代表性的硅烷试剂。

表 1-3 常见硅烷偶联剂及其分子式和简称

Table1-3 The molecular formula and abbreviation of common SCA

物质	结构	简称
Vinyltriacetoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$	VTAS
$\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane	$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	$\gamma$ -APS
$\gamma$ -ureidoPropyltriethoxysilane	$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	$\gamma$ -UPS
$\gamma$ -glycidoxyPropyltrimethoxysilane	$\text{CH}_2\text{OCHCH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	$\gamma$ -GPS
Bis-1,2-(triethoxysilyl)thane	$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	BTSE
Bis-(trimethoxysilylPropyl)amine	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Bis-amino
Vinyltriethoxysilane	$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	VS

### 1.3.3 硅烷偶联剂作用机理

虽然人们在提高复合材料性能上，早已经使用硅烷偶联剂作为改性的材料，但是硅烷偶联剂在提高性能上的作用机理至今仍没有统一的理论。目前，化学键和理论、物理吸附理论、酸碱相互作用理论、表面浸润理论、可逆水解理论是硅烷偶联剂在材料表面行为的主要理论。其中化学键和理论是应用最多、最熟悉理论。

#### 1.3.3.1 化学键合理论

硅烷偶联剂含有有机官能团以及无机官能团，其中树脂能与有机官能团发生反应，生成共价键，无机官能团能与无机材料(如玻璃纤维、硅酸盐、金属及其氧化物)表面的羟基反应生成共价键；通过硅烷偶联剂，两种性质相差很大的材料能结合起来，从而达到提高复合材料性能的功能。阿克斯 (B.Arklès<sup>[28]</sup>) 对提出了四步反应模型来解释硅烷的作用过程，该模型属于单分子层键合机理模型：

- (1) Si-X 基团水解成 Si-OH；
- (2) Si-OH 之间发生脱水缩合反应成低聚硅氧烷 Si-O-Si 结构；
- (3) 低聚物中的 Si-OH 与基材表面上的-OH 形成氢键；
- (4) 加热固化时，发生脱水反应，从而与基材形成共价键。

一般认为,在基材表面,硅烷偶联剂中的 Si-OH 只与基材一个键位结合,剩下的两个硅羟基键与其他的硅羟基键相互缩合,或者处于游离状态。

### 1.3.3.2 物理吸附理论

物理吸附理论主要包括变形层理论、拘束层理论和摩擦层理论,它从减小界面力的角度出发解释偶联剂的作用。1965 年 Hooper<sup>[29]</sup>在层压件的疲劳性能研究中提出了变形层理论。他认为硅烷偶联剂具有可塑性,可在介质表面形成一个厚度大于 10nm 的可变形层,该层具有一定的自行愈合性。此变形层可以松弛界面的预应力,并能阻止界面裂纹的扩张,从而达到改善界面粘结强度的效果。该理论认为在复合材料中,存在着高模量的增强材料和低模量的树脂间的界面区,偶联剂则是界面区中的一部分,若此界面区的模量介于增强材料和树脂之间,则可均匀地传递应力。大量的实验数据证明了界面层理论有两点的成功:一是以官能团理论为基础的界面层扩散理论;二是以表面能为出发点界面层理论。摩擦层理论认为 SCA 与被粘物的粘接是基于摩擦作用,提高基面间的摩擦系数,增加摩擦力,增强复合材料界面的粘接强度。

### 1.3.3.3 表面浸润理论(表面能理论)

Zisman<sup>[30]</sup>于 1963 年首先提出该理论。他认为要使复合材料得到良好的强度,条件之一是树脂对增强材料或填料应具有良好的浸润性。接触角  $\theta$  可表示浸润性的好坏, $\theta$  小则浸润性好,反之则差。而由于硅烷偶联剂表面张力小、粘度低,对玻璃、陶瓷等无机材料及金属表面的  $\theta$  很小,所以可以再基材表面迅速的铺展开,从而浸润基材表面。当完全浸润时,高聚物在相界面间由于吸附所产生的粘结强度比高聚物自身的内聚强度大的多。

### 1.3.3.4 酸碱相互作用理论

该理论认为,像离子、原子团、分子,这些能够分享外来电子对的物质,都属于广义的路易斯酸。凡是能提供电子对的物质都是广义的路易斯碱。酸碱相互作用包含了共价键的相互作用,同时也包含了静电相互作用,这属于一种化学键的理论。酸碱理论认为,由于金属表面不同的等电点,界面上发生的酸碱反应也不同。硅烷在金属表面的取向以及粘结强度收到酸碱反应的影响,但酸碱反应并不是构成粘结强度的耐湿性的影响因素。

### 1.3.3.5 可逆水解平衡理论

E.P.Plueddeman 于 1970<sup>[31]</sup>年提出可逆水解平衡理论,该理论认为硅烷偶联剂的硅羟

基与基材表面的羟基发生了可逆化学反应，而平衡条件主要决定了复合材料的黏结性以及耐水性。该理论将拘束层理论与化学键和理论的特点结合起来，同时又允许变形层理论的应力松弛。

除了以上理论，还有相互贯穿网络理论、扩散理论、静电吸引理论、相容理论、氢键形成理论、弱边界层理论等。尽管这些理论都是建立在一定的实验依据上，但都只是从某方面来解释硅烷偶联剂对界面的增强作用机理，有各自的局限性。因此，到现在为止硅烷偶联剂的作用机理仍无统一完善理论。相比较于其他理论，化学键和理论能够解释较多的客观现象以及实验现象，对于推动硅烷偶联剂的发展有一定的指导性意义，因此众多的专家学者仍将化学键和理论作为解释硅烷偶联剂作用机理的理论依据。

### 1.3.4 硅烷偶联剂使用方法

一般来讲，硅烷偶联剂主要用两种使用方法：表面处理法和整体掺混法。

#### (1) 表面处理法

通过硅烷偶联剂将无机物与聚合物两界面连接在一起，以获得最佳的润湿值与分散性。表面处理法需将硅烷偶联剂被制成稀溶液，以便与被处理表面进行充分接触，一般使用水、醇或水醇混合物，并以不含有氟离子的水及乙醇、异丙醇为宜。除氨基硅烷外，由其它配置的溶液需加入醋酸作为水解催化剂，pH 值调至 3.5-5.5。配好处理液后，可通过浸渍、喷雾或者刷涂等方法处理。一般来说块状材料、粒状物料及玻璃纤维等多用浸渍法处理。粉末物料多用喷雾法处理。基体表面需要整体涂层的，采用刷涂法处理。

#### (2) 整体掺混法

该方法是在填料加入前，将硅烷偶联剂原溶液混入树脂或聚合物中。因而要求树脂或聚合物不得过早与硅烷偶联剂反应，以免降低其增粘效果。此外，物料固化前，硅烷偶联剂必须从聚合物中迁移至填料表面，随后完成谁解锁和反应。因此，可加入金属羧酸酯作为催化剂，以加速水解缩合反应。此法对于不宜使用硅烷偶联剂表面处理的填料，或在成型前树脂基填料需经混匀搅拌处理的体系，尤为方便有效。

### 1.3.5 硅烷偶联剂防腐蚀机理

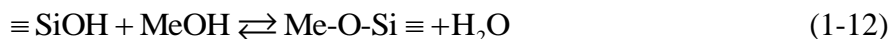
硅烷的防腐蚀机理较为简单，主要是因为硅烷膜的疏水性能。硅烷在使用前通常要经过水解，常用的方法是制成硅烷水溶液，硅烷水解是一个可逆过程：



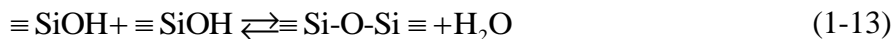
该反应是逐步进行的，其中，硅羟基是主要的水解产物。溶液中形成了足量的硅羟基基

团时，该水解液即可被用在金属表面处理上。

金属基材浸泡在硅烷水溶液中， $\equiv\text{Si}(\text{OR})_3$  水解形成的  $\text{SiOH}$  基团快速吸附于金属表面，与金属表面  $\text{MeOH}$  基团(其中  $\text{Me}$  表示金属)形成氢键。 $\text{MeOH}$  基团和  $\text{SiOH}$  基团进一步发生凝聚，在界面上生成  $\text{Si-O-Me}$  共价键，其平衡反应式如下：



剩余的  $\text{SiOH}$  基团之间发生凝聚反应，形成具有  $\text{Si-O-Si}$  结构的三维空间立体结构：



$\text{Si-O-Me}$  键的形成，使得硅烷膜能够紧密的黏附在金属表面，硅烷膜的厚度主要取决于硅烷溶液的浓度<sup>[35]</sup>。

硅烷在金属表面成膜过程如图 1-1：

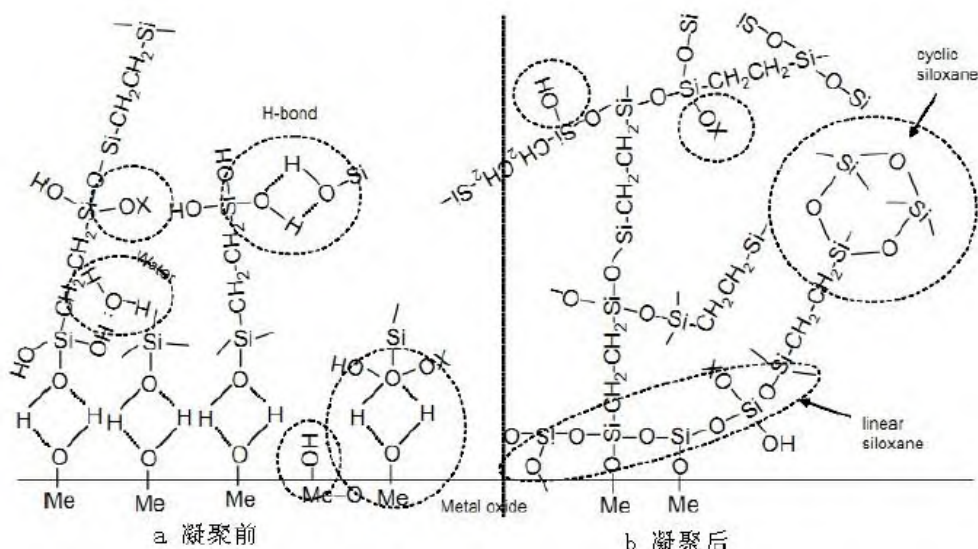


图 1-1 硅烷在金属表面成膜过程<sup>[35]</sup>

Fig.1-1 The formation of Silane film on the metal surface

当金属表面硅烷膜形成之后，由于金属  $\text{MeOH}$  基团与硅烷溶液的  $\text{SiOH}$  基团凝聚，并形成很强的  $\text{Si-O-Me}$  共价键，该键与  $\text{Si-O-Si}$  键一起，在金属基材界面形成一种新的结构膜层。该膜层的形成为金属表面获得良好的保护性能奠定了重要基础。

金属界面上的  $\text{Si-O-Me}$  共价键虽然能使硅烷与金属牢固地黏合在一起，但该键容易发生水解反应。当大量的水侵入时， $\text{Si-O-Me}$  共价键会水解，重新形成  $\text{Si-OH}$  和  $\text{Me-OH}$  基团。当金属界面上大量  $\text{Si-O-Me}$  共价键水解后，硅烷膜会从金属表面剥落并进一步失去其防腐性能。因此，硅烷膜的抗水性是防止  $\text{Si-O-Me}$  共价键水解，保持硅烷防腐性能的关键。

研究表明<sup>[36-37]</sup>，以下方法可以有效提高硅烷膜的抗水性：



(1) 使 Si-OH 基团充分缩聚, 形成较强抗水性 Si-O-Si 三维网状结构;

(2) 采用带有疏水基团的硅烷。由于疏水基团的存在, 硅烷膜内部水分被打打降低, 从而防止了 Si-O-Me 共价键的水解发生, 从而可以保持金属界面良好的粘合强度, 进一步保证硅烷膜的耐腐蚀性能。

### 1.3.6 应用现状

由前面的介绍可知, 硅烷偶联剂并非一种新的物质, 但近些年来国内外的学者才开始关注硅烷偶联剂在金属表面处理中的应用研究。早在 1985 年, 就有了“不经高成本表面处理(如阳极极化), 硅烷偶联剂可以防腐且能提高金属的附着力”的论断。在国外, 最先由美国辛辛那提大学 Van Ooij 教授于上世纪 90 年代初率先研究尝试, 进入这个领域<sup>[21-27]</sup>。

目前, 随着人们对硅烷的性质、作用机理、影响硅烷在金属表面成膜性能因素有了较深入的认识, 人们开发出了许多新的、性能优越的能够应用在金属表面处理中的硅烷化处理试剂。

然而, 传统工艺制备的硅烷膜还存在许多不足, 主要表现为<sup>[38]</sup>:

(1) 硅烷膜厚度仅为几百纳米(200-300nm), 远小于铬酸盐钝化膜(5 $\mu$ m), 限制了硅烷膜持久的防护作用;

(2) 铬酸盐钝化膜具有“自修复”能力, 能够在金属表面受损部位形成 Cr(III), 进一步保护基底不发生进一步腐蚀, 而硅烷膜主要起到物理性屏障作用, 不具备“自愈”能力, 一旦点蚀发生会加速硅烷膜失效;

(3) 为了提高硅烷膜的耐腐蚀性, 一般要求硅烷偶联剂中不含有官能团, 或仅含有憎水性官能团, 这势必会影响到硅烷膜与有机涂层之间的结合性能。

为了使硅烷膜层的防腐性能更好, 应用更为广泛, 人们需要制备出性能更好或具备一定功能的硅烷膜层, 所以就必须对硅烷膜层的形成过程, 膜层结构、成分进行调整, 来弥补硅烷膜层的缺陷。目前研究的重点主要集中于如下几个方面:

(1) 掺杂纳米颗粒, 主要为了提高膜层的厚度以及致密性, 从而达到增强硅烷膜防腐蚀性能的效果。由于掺杂纳米颗粒, 硅烷膜的机械性能也能得到明显的提升。近年来, 辛辛那提大学 Van Ooij<sup>[39]</sup>教授所带科研团队对此开展了系统地研究, 开发出在硅烷膜中掺杂各种纳米颗粒(SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[40]</sup>)的工艺, 来提高硅烷膜的机械性能以及耐腐蚀性。根据 Van Ooij 教授研究结果显示<sup>[40]</sup>, 纳米的掺杂有一定的浓度范围, 并非掺杂含量越高, 膜层性能越好。例如采用硅藻土掺杂双-1,2-[3(三乙氧基)硅丙基]四硫化物, 在硅藻土含

量 5ppm-15ppm 时,硅烷膜层的性能最佳,当含量高于 15ppm 时,硅烷膜的性能显著下降。

(2) 掺杂缓蚀剂,这是提高硅烷膜层的耐腐蚀能力的另外一种方法。掺杂于膜层中的缓蚀剂在金属基体表面的膜层被破坏,金属发生腐蚀时,能缓慢释放出来,延缓或抑制金属的腐蚀速率,从而达到提高硅烷膜层耐腐蚀能力的目的。在研究中,无机缓蚀剂和有机缓蚀剂被用于在硅烷膜层的掺杂中,无机缓蚀剂有稀土盐类<sup>[41-42]</sup>、硝酸铈<sup>[41-42]</sup>。有机缓蚀剂主要为苯并三唑<sup>[43]</sup>、甲基苯并三氮唑<sup>[44]</sup>、苯基膦酸<sup>[43-44]</sup>等,一般来说根据缓蚀剂的溶解性、可渗透性、和硅烷的兼容性、可溶出性等因素来选择,同时也要求缓蚀剂无毒害作用。Aramaki K<sup>[45]</sup>对不同缓蚀剂进行了研究表明,在硅烷膜层中掺杂缓蚀剂能明显的降低硅烷膜层自腐蚀电流。另据 Aramaki K 研究显示,掺杂硝酸铈既能有效地抑制 AA2024-T3 的腐蚀速度,又可以使膜层具备自修复能力,是最具发展潜力的掺杂缓蚀剂之一。

(3) 掺杂色素,赋予硅烷膜层颜色。现有硅烷膜层一般为无色,没有阳极氧化处理后的膜层所具备的各种色调,也没有铬处理那样的可观察效果,不利于及早对硅烷膜层进行观察,及时发现膜层是否有破损。因此非常有必要赋予硅烷膜层一定的颜色。目前掺杂于硅烷膜层中的色素一般要求具有不和硅烷发生反应、化学性质稳定、水溶性或醇溶性、不易在水或有机溶剂中渗出、能有效融入硅烷膜的网状结构中、不影响膜层的抗腐蚀性能的有机染料。在已有研究中,Basonyl Yellow NB 122 dye<sup>[46]</sup>和 Basonyl Red 482 (xanthene) red powder dye<sup>[47]</sup>两种颜料被证实具有以上的特征。

(4) 电化学辅助沉积技术。电化学辅助沉积是一种明显区别于以往浸泡方式的新型硅烷沉积涂覆技术,Woo<sup>[47]</sup>等人在 1993 年首先报道了该技术,他们研究发现用电化学沉积技术的硅烷膜层具有附着力高、对金属防腐蚀能力强等优点。近来, Van Ooij<sup>[48]</sup>研究团队和 Mandler<sup>[49-50]</sup>研究团队分别应用该技术在金属防腐蚀方面做了大量研究,结果显示阴极电化学辅助沉积技术比传统浸泡方式在制备膜层方面更为优越。

## 1.4 本课题研究的意义及内容

### 1.4.1 本课题研究的意义

硅烷前处理技术能很好地解决传统磷化金属表面处理过程中产生的磷化渣问题。同时,硅烷前处理不会排放对环境有害的重金属以及磷。传统磷化处理过程中,排放出大量含磷废水,直接导致水域富氧化,而镍、铬等重金属更是危害人体的致癌物质。

目前虽然国内外有大量的学者致力于硅烷化前处理技术的研究,但真正开始工业化的仅是辛辛那提大学 Van Ooij 科研团队研究的硅烷体系在铝合金表面的应用技术。国内的涂装仍采用磷化技术,目前只有极少数的企业开始试探性采用硅烷化技术,在冷轧钢表面处理上的应用更少。并且,硅烷前处理也面临着各种各样不成熟的问题,例如限制硅烷化前处理工艺推广的一个重要问题就是硅烷水解后的稳定性,部分溶胶-凝胶法制备得到的硅烷溶液可存在于水基,但其制备的膜层性能有分散粒子的种类以及大小决定,这种体系寿命较短,在工业应用上有所不足。另外,单层纯硅烷膜无论在厚度上还是耐腐蚀性上相较于磷化技术均有一定差距,需要对纯硅烷膜进行改性,以满足工业性能的要求。因此,硅烷化前处理仍然具有很大的研究价值。

#### 1.4.2 本课题研究的主要内容

针对传统硅烷前处理制备过程的不足,在保证体系稳定性以及前处理效果的前提下,本文采用可低醇化处理的硅烷体系,研究其水解工艺、成膜工艺及稳定性影响因素,优化冷轧钢硅烷膜的制备条件,寻找出适合工业化化生产的工艺路线及参数,并对硅烷体系进行掺杂改性,制备无机/有机复合膜提升纯硅烷膜耐腐蚀性能,对其机理进行探究。具体的研究如下:

(1) 对硅烷进行筛选,确定硅烷体系所用水解溶剂以及水解方法;选择以 1,2-双三甲氧基硅基乙烷(BTMSE)为主要成膜物质,采用去离子水和乙醇的混合溶剂作为水解溶剂。

(2) 单硅烷水基体系硅烷膜制备工艺优化;采用多相水解的方法制备硅烷溶液,采用单因素水平试验考察水基硅烷溶液制备过程中的 pH 值、乙醇/去离子水比、水解时间、硅烷浓度等因素对硅烷溶液的影响,得出硅烷水解液的最佳制备工艺条件;

(3) 硅烷-锆盐复合膜的制备;采用氟锆酸钠对硅烷溶液进行改性,研制出改性的无机/有机复合膜。采用正交试验法考察锆盐浓度、浸渍时间、固化时间、固化温度对复合膜性能的影响,确定硅烷-锆盐复合膜制备条件。

(4) 复合膜耐腐蚀性能的研究以及防腐机理的讨论;通过电化学技术(tafel 曲线,阳极极化曲线与电化学交流阻抗谱)及硫酸铜点滴实验对比考察硅烷膜与复合膜的耐蚀性能,通过扫描电镜观察复合膜的表面形貌,采用能谱分析复合膜元素组成,通过 X 射线光电子能谱分析分析复合膜元素键位,对锆盐在金属表面成键及防腐机理进行探究。

## 第二章 实验内容与方法

### 2.1 实验材料及性状

#### 2.1.1 实验材料

本文中主要用到的主要实验材料如表 2-1。

表 2-1 实验材料

Table2-1 The experimental materials

实验材料	纯度	厂家
1,2-双三甲氧基硅基乙烷 (BTMSE)	分析纯	成都晨邦化工有限公司
氟锆酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
冷轧钢	工业级	广州钢铁集团有限公司
冰醋酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氨水	-	广州市东红化工厂
氢氧化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醇	分析纯	广州市东红化工厂
氯化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
丙酮	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
去离子水	-	自制

#### 2.1.2 主要材料介绍

##### (1) BTMSE

分子式:  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ; 名称: 1,2-双三甲氧基硅基乙烷; 分子量: 270.4; 闪点: 228℃; 沸点: 103℃; CAS 号: NO. 18406-41-2; 外观: 无色到淡黄色澄清透明液体, 带有芳香族溶剂的气味; 折光率: ND20/ 1.409(lit.); 密度: 1.073 g/mL; 含量:  $\geq 98\%$ ; 溶解性: 可溶于醇、酮、醚、苯等大多数脂肪族、芳香族溶剂, 遇水水解, 水解物会自聚。

##### (2) 冷轧钢

冷轧钢就是经过冷轧生产的钢。冷轧是在室温条件下将钢板进一步轧薄至为目标厚度的钢板。和热轧钢板比较, 冷轧钢板厚度更加精确, 而且表面光滑、漂亮, 同时还具有各种优越的机械性能, 特别是加工性能方面。冷轧钢强度很高, 但韧性、可焊性差,

比较硬、脆，表面光亮，在汽车、冰箱、洗衣机等家电，以及产业设备和各种建筑材料领域应用广泛。随着经济发展，冷轧钢板已成为现代社会广泛应用的材料。表 2-2 为冷轧钢主要化学成分。

表 2-2 冷轧钢主要化学成分

Table2-2 The main chemical compositions of Cold-rolled steel

元素	C	Si	Mn	P	S	Al	Fe
含量%	0.07	0.01	0.3	0.022	0.01	0.03	余量

### 2.1.3 实验仪器

本实验主要采用的实验仪器如表 2-3 所示：

表 2-3 实验仪器

Table2-3 The experimental instruments

仪器名称	型号	厂家
磁力搅拌器	ZNCL-B	上海申博仪器有限公司
超声清洗仪	PS-80AL	深圳科杰仪器有限公司
恒温水浴锅	HH1	金坛市荣华仪器有限公司
分析天平	DT500A	常熟市金羊砝码仪器有限公司
pH 计	pHs-3c	上海仪电科学仪器公司
数显电导率仪	DDS-11A 型	上海仪电科学仪器公司
电化学工作站	CHI660D	上海辰华仪器有限公司
饱和甘汞电极	217	上海仪电科学仪器公司
铂电极	DJS-1	上海仪电科学仪器公司
真空干燥箱	CS101-AB	重庆试验设备厂

## 2.2 实验过程流程图

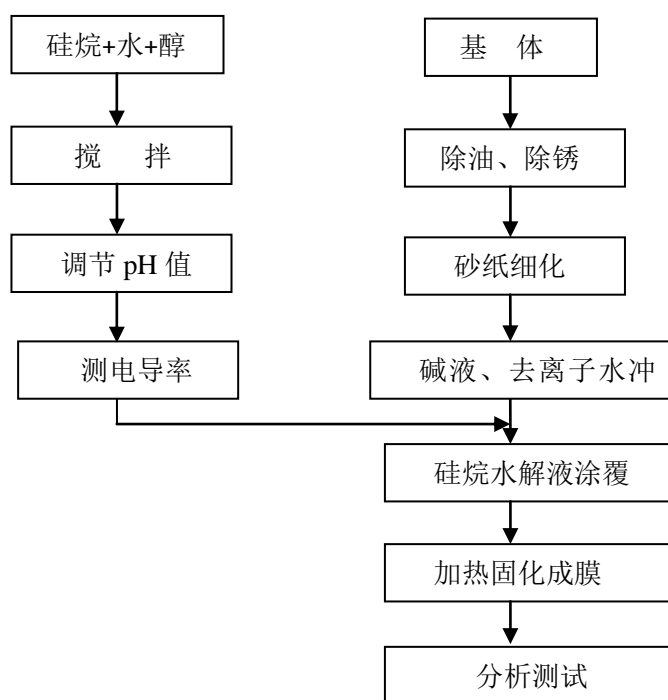


图 2-1 流程图

Fig.2-1 The experimental flow chat

## 2.3 主要实验方法

### 2.3.1 电导率分析

DDS-11A 型电导率仪为专业台式电导率仪，测量范围广，解析度、精确度较高。采用 32 位 LED 数字显示，读数清晰直观。电导电极，一支电极即可完成多个量程的测量，响应速度快，内置温度传感器，可选温度系数，进行自动温度补偿读数。电极易于清洗，精确耐用。小数点位置及高、低测量频率随“量程”同步变换，测量结果直读而不必乘“倍率”。本文中，用于测量硅烷溶液的电导率变化情况，以间接地了解硅烷溶液的水解程度。

### 2.3.2 硫酸铜点滴实验

硫酸铜点滴实验就是在钢铁的表面微小区域滴一滴质量分数为 3% 的  $\text{CuSO}_4$  溶液，由于氧化还原反应而在金属表面微小区域造成点蚀出现，腐蚀的痕迹为红色斑点，在硫酸铜点滴实验中，用秒表记录第一次出现淡红色的时间。时间越长，表明耐腐蚀性越好。具体的反应机理为：



本文中，硫酸铜点滴实验按照国标 GB5936-1986 来检测硅烷膜的耐腐蚀性能，其中



硫酸铜点滴液成分:0.5mol/L 的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液 40mL、10% 的 NaCl 溶液 20mL、0.1mol / L 的盐酸 0.8mL。

### 2.3.3 塔菲尔曲线

塔菲尔极化曲线测试采用经典的塔菲尔极化曲线来考察膜层的电化学耐蚀性能。在自制三电极体系中,将试样制成面积为  $1\text{cm}^2$  的工作电极,其中选用铂电极为辅助电极,参比电极选用饱和甘汞电极。利用电化学工作站来测试各种膜层在 3.5% (m/m) 的 NaCl 溶液中的极化曲线。在 3.5% (m/m) 的 NaCl 溶液中浸泡 30min 后的试样在扫描电位范围为-0.8-0.4V (相对于参比电极),扫描速率为 1mV/s 的条件下进行 tafel 极化曲线的测试。

当电极极化程度较小时,在离平衡电势很近的电势区域内,电流密度  $i$  和超电势  $\eta$  呈线性关系;但当电极极化程度较大时,电流密度的对数值  $\lg i$  与  $\eta$  呈线性关系,即:

$$\eta = a + b \lg i \quad (2-2)$$

其中,  $a$  为塔菲尔常数,  $b$  为塔菲尔斜率,它们是表征电极极化程度的重要参数。根据上式,以  $\eta$  为纵坐标,  $\lg i$  为横坐标作图:

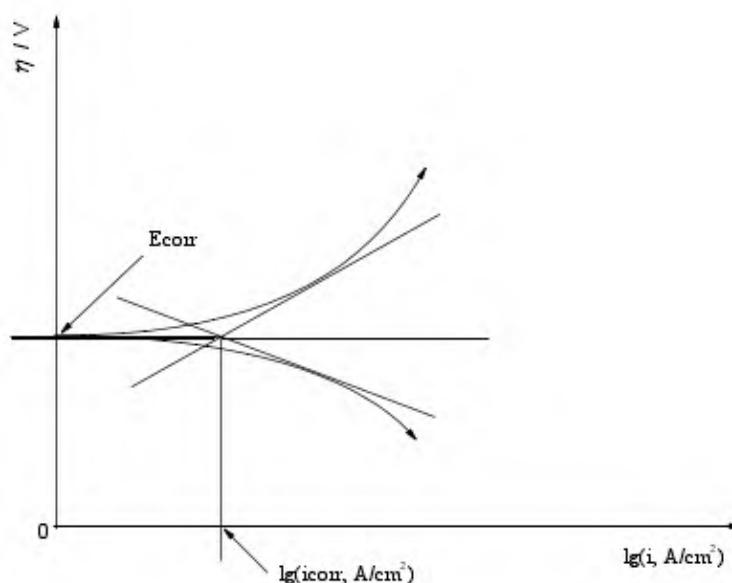


图 2-2 塔菲尔曲线示意图

Fig.2-2 The Tafel curve diagram

根据图 2-2,分别对阳极极化曲线和阴极极化曲线作切线,两条切线的交点所对应的坐标分别为交换电流密度的对数  $\lg(i^0)$  和平衡电势  $\varphi_e^{[51]}$ 。

对于发生电化学腐蚀的体系来说,计划曲线两条切线的交点所对应的是表征腐蚀状态的重要参数:自腐蚀电流密度的对数值  $\lg(i_{\text{corr}}, \text{A}/\text{cm}^2)$  和自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$ 。通过  $E_{\text{corr}}$ 、 $i_{\text{corr}}$  的比较,可以对硅烷膜的耐蚀性能进行评价。

### 2.3.4 阳极极化曲线

线性扫描伏安法是指在研究电极上施加一个确定的电势扫描速度  $v$ ，当电势扫描速度  $v$  非常小时，研究电极表面上的电化学反应可近似认为是稳态过程，这样可测得稳态极化曲线，电势可正向扫描，也可负向扫描。随着扫描电势  $E$  的变化，相应的电流也会发生变化，该电流是法拉第电流，它是由电极反应产生。对于腐蚀体系来说，可以采用稳态极化曲线分析随着阳极过电势的增加，腐蚀电流密度如何变化，研究电极表面硅烷膜耐蚀性能的优劣。

### 2.3.5 电化学交流阻抗测量

交流阻抗方法是控制电极电势（或通过电极的电流）按正弦波规律随时间变化，同时测量电极体系的交流阻抗来研究电极过程。在交流阻抗实验中，一般采用小幅度正弦波交流电，电极电势的振幅限制在  $10\text{mV}$  以下。在这个限制条件下，电极过程中一些比较复杂的关系都可以简化成线性关系，电极过程也可以用简单的等效电路来描述。测量这种等效电路的阻抗变化，得到其阻抗复数平面图，可以求得双电层电容、交换电流密度等动力学参数和研究电极过程动力学规律。交流阻抗法也叫做正弦波交流电方法，实验时讯号频率高，每半周延续时间短、在同一电极上交流出现阳极过程和阴极过程，因而具有不严重破坏电极表面状态的优点。

交流阻抗法常用“等效电路”法来处理数据。“等效电路”是把电极上的电化学反应等效于电容和阻抗所组成的电路，使得其阻抗谱与电极实测阻抗谱一致，并称之为电极等效电路。图 2-3 是简单体系电极的等效电路图， $R_s$  代表溶液电阻； $R_{ct}$  代表电极界面的反应电阻； $C_d$  代表的是界面电荷产生的双电层电容； $Z_w$  代表 Warburg 阻抗，它反映了离子在界面扩散的动力学状况。

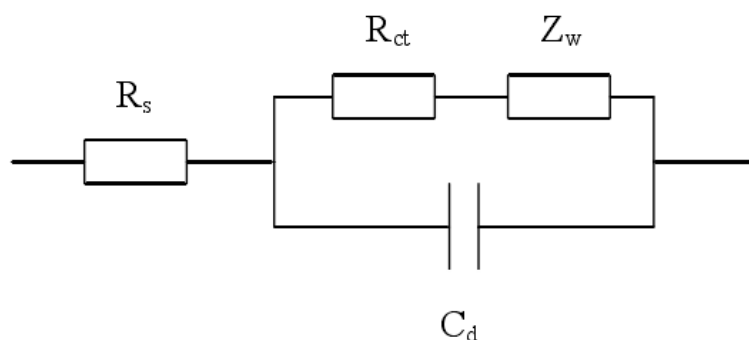


图 2-3 等效电路

Fig.2-3 Equivalent scheme

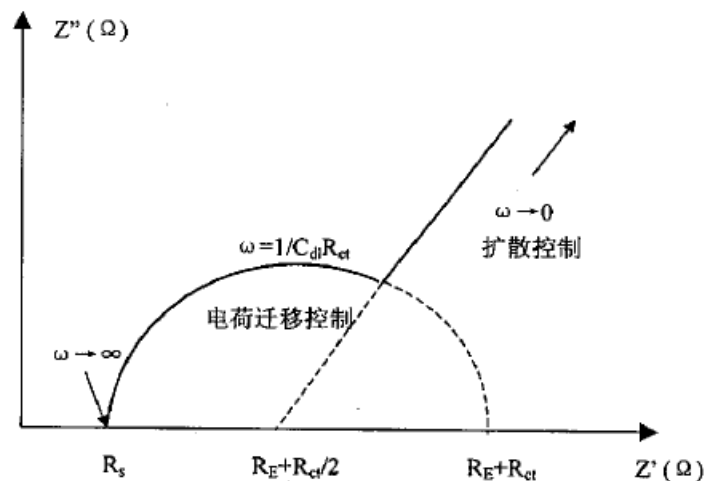


图 2-4 电极阻抗的能斯特示意图

Fig.2-4 The nernst electrode impedance schematic

图 2-4 是电极阻抗的 Nyquist 谱图<sup>[66]</sup>，图形是由高频区的一个半圆和低频区的一条直线组成，半圆的直径代表电极界面反应的极化阻抗，直线代表了界面离子扩散所引起的 Warburg 阻抗，它反映的是溶液中离子在电极界面上的动力学情况。对于腐蚀体系中表面存在硅烷膜的电极来说，可以通过交流阻抗法计算腐蚀体系的溶液电阻  $R_s$ 、电极界面的反应电阻  $R_{ct}$  和电极表面的双电层电容  $C_d$  等重要的腐蚀参数。

### 2.3.6 扫描电镜 (SEM)

采用日本岛津公司的 Supra35 型扫描电子显微镜观察复合硅烷膜的表面形貌与结构，设置加速电压为 25kV。从场发射电子枪阴极发出的直径极小的电子束，受到阴阳极之间加速电压的作用，射向镜筒，经过聚光镜及物镜的会聚作用，缩小成直径约几毫微米的电子探针。在物镜上部的扫描线圈的作用下，电子探针在样品表面作光栅状扫描并且激发出多种电子信号。这些电子信号被相应的检测器检测，经过放大、转换，变成电压信号，最后被送到显像管的栅极上并且调制显像管的亮度。显像管中的电子束在荧光屏上也作光栅状扫描，并且这种扫描运动与样品表面的电子束的扫描运动严格同步，这样即获得衬度与所接收信号强度相对应的扫描电子像，这种图象反映了样品表面的形貌特征。

### 2.3.7 红外反射吸收光谱仪(FT-IR)

红外光谱是鉴定化合物分子结构的强有力的工具，具有不破坏样品等优点，应用红外光谱是研究界面膜结构的重要手段<sup>[39]</sup>。全反射红外光谱法(FT-IR)测试在 Nicolet 20SX 型光谱仪上进行，入射角为  $80^\circ$ ，其光谱扫描范围是  $4000\text{cm}^{-1}$ - $500\text{cm}^{-1}$ ，扫描精度为  $4\text{cm}^{-1}$ ，

扫描次数为 128，以未经过硅烷化处理过的裸冷轧钢基体为背景，用来获得硅烷膜的表面结构、基团信息。采用红外吸收光谱法来收集硅烷溶液的光谱信息。

### 2.3.8 光电子能谱分析（XPS）

采用英国 Kratos 公司的 Axis Ultra DLD 型多功能 X-射线光电子能谱仪，主要用来是测定复合膜元素中的电子的结合能来实现对复合膜表面元素的定性分析，包括价态分析。XPS（X 射线光电子能谱）的原理是用 X 射线（一般是  $AlK\alpha$ 、 $MgK\alpha$ ）去辐射样品，使原子或分子的内层电子或价电子受激发射出来。被光子激发出来的电子称为光电子。可以测量光电子的能量，以光电子的动能为横坐标，相对强度（脉冲/s）为纵坐标可做出光电子能谱图。利用这一技术我们不仅仅能识别所出现的元素，而且还能识别化学态<sup>[40]</sup>。因此，X 射线光电子能谱因对化学分析最有用，因此被称为化学分析用电子能谱（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）。

### 2.3.9 正交试验

正交试验法也叫正交试验设计法，它是用“正交表”来安排和分析多因素问题试验的一种数理统计方法。这种方法的优点是方法简单，效果好，试验次数少，使用方便，效率高。因此，正交试验法科学研究领域中得到广泛的应用，并且收到了显著效果<sup>[52]</sup>。

本文中，对硅烷溶液水解工艺、以及硅烷-锆盐混合溶液水解工艺进行正交试验考察，选择正交试验表为  $L_9(3^4)$ （“9”代表实验次数；“3”代表水平数；“3”代表因素数），得出较优制备工艺条件。

## 第三章 单硅烷水基体系硅烷膜制备工艺优化

### 3.1 引言

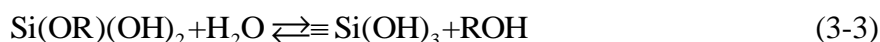
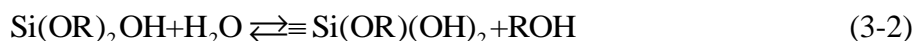
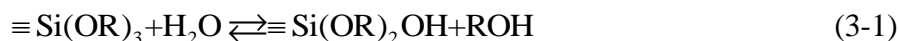
硅烷的水解工艺在硅烷化金属表面处理中起到非常重要的作用，硅烷水解的程度、稳定性直接影响到硅烷膜的耐腐蚀性能。本章主要研究 BTMSE 的水解工艺以及水解时各参数对水解过程以及硅烷溶液稳定性的影响。通过电导率测试方法，在线监测硅烷溶液的水解程度。采用硫酸铜点滴实验来考察硅烷膜的耐腐蚀性能。硅烷水解工艺的研究结果，对第四章实验提供理论上的依据以及实验上的指导。

### 3.2 硅烷水解缩合理论基础

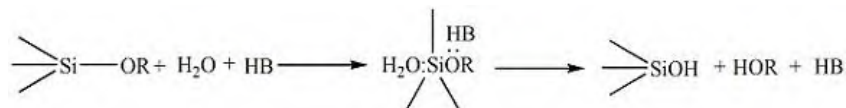
硅烷在水溶液中水解反应是一个动态平衡的反应。硅烷中的硅氧烷键在催化剂的作用下，与水分子发生反应，生成硅羟基。与此同时，生成的硅羟基之间发生脱水缩合。因此，硅烷在水溶液中的水解机理以及缩合机理在考察硅烷水解工艺中起到了理论基础的作用。下面就介绍一下硅烷的水解缩合理论。因为在本实验中主要采用烷氧基硅烷作为考察对象，因此在这里主要讨论烷氧基硅烷的水解缩合理论。

#### 3.2.1 硅烷水解机理

硅烷的水解是逐步水解的过程，其具体的水解反应如下：

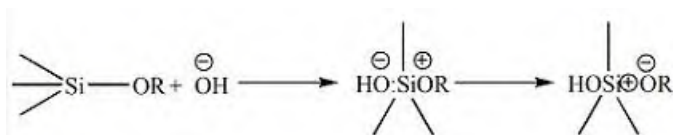


与此同时，在溶液存在着醇、硅醇与烷氧基之间的交换反应。在中性溶液中，硅烷的水解是很缓慢的，需要加入催化剂，来促进硅烷的水解。在实验中发现，酸与碱都可作为硅烷水解的催化剂，但水解的反应过程是较为复杂的。实验中同时发现，酸作为催化剂，硅烷的水解更容易实现。在酸 HB 催化下，反应机理<sup>[53-54]</sup>如下：



氢离子对体系中烷氧基的氧进行进攻，发生亲电反应。并且随着第一个基团的水解，第二个基团的水解速率降低，以此类推，即反应是逐步减速的。

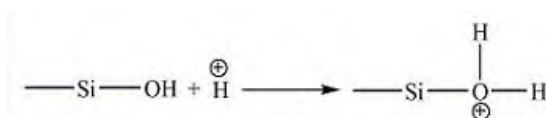
在碱催化下，体系中的氢氧根离子对硅烷偶联剂中的硅原子进行亲核进攻，反应式如下，



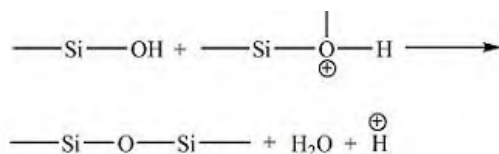
### 3.2.2 缩合机理

硅烷水解后生成的  $\text{Si-OH}$  会发生缩合反应，硅原子上的羟基数目越多，缩合的速度越快。同样，酸和碱均能催化硅羟基的缩合反应，但是两者反应机理<sup>[53-54]</sup>不同。一般来说碱催化缩合过程更容易实现。

缩合反应在酸的催化下，分两步进行：第一步，酸中的氢原子联结到硅羟基的氧原子上：



这一步反应迅速，第二步反应是决定反应速率的一步：



这一步可以看做是一个硅羟基上的氧对另一个氧型分子中的硅原子进行亲核进攻。硅原子上的吸电子基团会降低  $\text{Si-OH}$  上面氧原子的电子云密度，从而  $\text{Si-OH}$  基团的亲核进攻能力与之降低，缩合反应速率随之降低。反之，硅原子上的推电子基团会加速缩合反应的速率。

碱作为催化剂，参与缩合反应时的起始步骤是：



随后发生硅氧阴离子对带羟基的硅的亲核进攻：



在这一步中，硅氧负离子对  $\text{Si-OH}$  分子中的  $\text{Si}$  进行亲核进攻。当  $\text{Si-OH}$  分子中的硅原子含有吸电子基团时，硅原子上的电子云密度降低，硅氧负离子易对其进攻。因此反应速率增加。

## 3.3 硅烷的选择

硅烷作为硅烷化金属表面处理中的主要物质，如何对其进行选择是在进行实验前首先要考虑的问题。硅烷中不同的官能团会对金属表面处理结果带来不同的效果。一般来讲，



在选择硅烷时，主要从以下三个方面进行考察。

### (1) 结构式

试验中发现，硅烷中烷氧基数目越多，硅烷水解生成的硅羟基键也就越多，那么在与金属表面接触的过程中，硅羟基键与之相结合的机会随之增多。这样形成的三维网状结构更加致密，防腐蚀效果随之增加。硅烷与金属基体之间连接能力是随着硅烷中烷氧基数目的增加而增加的。

即  $Y-R-Si-X < Y-R-Si-X_2 < Y-R-Si-X_3 < X_3-Si-R-Y-R-Si-X_3$ 。故选用  $X_3-Si-R-Y-R-Si-X_3$  型的硅烷，即双功能性硅烷，具有优越的疏水性。同等水解程度下，可以产生两倍于单功能性硅烷的硅羟基，可以更好地与金属基材结合，防腐效果优于单功能性硅烷。

### (2) X 基团

X 基团在硅烷表面处理中作用的主要是通过影响硅烷的水解性能体现的。X 基团对硅烷并没有直接的影响。但在水解稳定性，以及水解效率方面的作用不容小视。

硅烷水解后，X 基团会生成 HX 物质。当 X 基团为卤素时，硅烷水解生成 HX 型卤素酸，例如 HCl，会对金属产生腐蚀作用，不宜选用。

X 基团若为酰氧基，则水解生成弱酸，如 HAc 等。弱酸会对水解产生催化作用，加速水解反应的进行，溶液中生成的硅羟基键随之增多，混合溶液的储存稳定性随之下降。因此，一般在硅烷化金属表面处理中选用生成物较为稳定的硅烷，一般为烷氧基硅烷。这种水解产物生成醇类物质，不会对金属表面产生腐蚀作用，也不会改变水解的稳定性。

### (3) Y 基团

硅烷中 Y 有机官能团对其选择也有影响，Y 不同而稳定性不同。带以下 Y 基团的硅烷稳定性依次提高<sup>[55]</sup>： $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-$ 、 $CH_3CH_2-$ 、 $C_6H_5-$ 、 $CH_2=CH_2-$ 、戊基、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 $ClCH_2CH_2CH_2-$ 、n-丁基。Y 基团的位置也对硅烷的稳定性产生不同程度的影响<sup>[56]</sup>：当官能团与硅原子相隔三个碳原子，处于  $\gamma$  位时，官能团受到硅原子的影响较小，在这种情况下认为该结构的硅烷是较为稳定的。当官能团与硅原子相隔两个碳原子，即处于  $\beta$  位时，官能团受到硅原子的影响较大，该结构硅烷的稳定性最差，易发生硅碳键的断裂。当官能团与硅原子相隔一个碳原子，即处于  $\alpha$  位碳原子上时，这类结构的有机硅化合物稳定性在  $\beta$  位官能团与  $\gamma$  位官能团两类化合物之间。

综合以上各个因素考虑，及在实际工业应用时成本方面原因，选择硅烷 BTMSE 作为研究对象。其名称：1,2-双三甲氧基硅基乙烷，结构式： $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ ；

## 3.4 水解工艺的选择

### 3.4.1 水解溶剂的选择

硅烷 BTMSE 中不含有极性基团,因此在水中不能溶解。要使得 BTMSE 在水中有一定的溶解性,需要添加助溶剂。在实验的前期,分别选用  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{EtOH}$ 、甘油、水、苯、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、氯仿作为助溶剂进行试验。通过观察 BTMSE 体系的稳定性来判断助溶剂的作用效果。结果表明,当采用氯仿以及苯作为助溶剂时,BTMSE 在溶液中很稳定,但 BTMSE 在该溶液中不存在水解反应,没有生成实验所需的硅羟基。采用去离子水作为溶剂时,在实验的前期 BTMSE 与水不能互溶,随着时间的推移,BTMSE 开始溶于水,但随之有白色絮状沉淀产生,说明 BTMSE 在水中发生了水解反应,但水解生成的硅羟基键之间发生缩合反应,生成沉淀。采用醇水混合物作为溶剂时,BTMSE 溶液能够迅速溶于混合溶液中,并且在较长的一段时间内没有白色絮状物的产生,说明醇水混合物是理想的溶剂。因为甲醇有一定的毒性,甘油的分散性,丙酮的易挥发性和毒性,选择乙醇/水混合溶液作为水解溶剂,在保证 BTMSE 尽可能多的水解的同时,又能维持硅醇溶液的稳定性。

### 3.4.2 水解检测方法的确定

如何对硅烷的水解程度进行,是一个难点。因为硅醇溶液体系稳定性较差,且处于动态平衡,常规化学反应检测方法都会对体系产生干扰,破坏水解平衡,不能有效检测硅烷水解程度。研究表明<sup>[67]</sup>:电导率测定法可以再不对硅醇体系造成破坏与干扰的情况下,直接监测溶液中硅醇的变化,在实际操作中,电导率测定方法操作方便,设备简单,是监测硅烷水解程度的较优方法。该方法的原理主要是:在溶液中,水跟硅烷的电导率均较低,硅烷的水解产物-硅醇的电导率较高,随着硅烷的水解,溶液中硅醇的数量逐渐增多,溶液整体的电导率增大,一定时间后达到平衡。与之相对应的电导率值也稳定在一定的范围内,因此可以用电导率值的变化来反映出溶液中硅醇的数量变化。

## 3.5 实验过程

### 3.5.1 pH 值对溶液稳定性的影响

将硅烷 BTMSE、乙醇、去离子水按照 5: 20: 75 质量比混合,采用 HAc 与氨水调节混合溶液的 pH 值,放置于磁力搅拌器上搅拌均匀至溶液均匀透明,记录硅烷混合溶液变浑浊时间。

### 3.5.2 乙醇/水比例的影响

将硅烷 BTMSE、去离子水、乙醇按照一定比例混合，配制成 5% 浓度的 BTMSE 溶液，去离子水的比例分别为 1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%，滴加 HAc 与氨水调节 pH 值为 4.5，放置于磁力搅拌器上搅拌均匀至溶液均匀透明，利用电导率仪检测硅烷混合溶液的电导率变化，记录不同溶液在不同时间点的电导率值。

将已经前处理过的冷轧钢板放在水解号的硅烷溶液中浸泡 30s，取出后用去离子水冲洗，在 120℃ 下烘干 2h，用硫酸铜点滴实验来考察膜的耐腐蚀性能。

### 3.5.3 水解时间的影响

将硅烷 BTMSE、去离子水、乙醇按照 5: 20: 75 质量比混合，滴加 HAc 与氨水调节 pH 值为 4.5，放置于磁力搅拌器上搅拌均匀至溶液均匀透明，利用电导率仪在线监测混合溶液电导率变化。

### 3.5.4 硅烷浓度的影响

分别配置硅烷 BTMSE 浓度为 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7% 的硅烷混合溶液，滴加完毕后，继续搅拌 48h，利用电导率仪在线监测硅烷混合溶液水解过程中电导率的变化，以此判断溶液的水解程度。

### 3.5.5 硅烷溶液的制备工艺优化

采用正交试验，考察硅烷浓度  $V_1$ 、溶液 pH 值、 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{去离子水}}(V_2)$ 、水解时间 ( $t_1$ ) 对配置硅烷溶液的影响，采取四因素三水平实验，选择  $L_9(3^4)$  正交表。

## 3.6 结果与讨论

### 3.6.1 pH 值对溶液稳定性的影响

pH 值是控制硅烷水解和缩合的最重要因素<sup>[37]</sup>。实验中考察了不同 pH 值下溶液的稳定性，结果如表 3-1 所示。用冰醋酸及氨水调节硅烷水溶的 pH 值，分别考察硅烷的稳定性。记录硅烷溶液变浑浊时间。

表 3-1 不同 pH 值下硅烷 BTMSE 溶液的稳定性  
Table3-1 The stability of BTMSE for different pH

硅烷溶液 pH 值	硅烷溶液稳定时间/天
2	2
3	<5
4	14
5	18
6	9
7	5
8	1
9	瞬时浑浊
10	瞬时浑浊

其中硅烷溶液中硅烷、去离子水、乙醇质量比为 5: 20: 75。从实验现象得知: 随着 pH 值的增大, 溶液的稳定性也增大, 当 pH 值为 4-5 时, 溶液的稳定性达到最大值, 随后随着 pH 值的增大, 溶液的稳定性变差。当溶液 pH 为碱性时, 溶液的稳定性最差。分析认为, 当溶液为酸性时, 硅烷在水中快速水解为含有 SiOH 基团的硅醇溶液, 过低的 pH 值会催化 SiOH 基团之间的缩合反应, 使得溶液的稳定性变差。然而在碱性条件下, 由上述缩合机理可知, -OH 基团对 SiOH 的缩合催化作用大于对 Si-O-CH<sub>3</sub> 的水解催化作用, 因此在碱性条件下, BTMSE 溶液的稳定性最差。从实验中可知, 在 pH 为 4-5 时, 硅烷溶液水解的效益可最大化。因此后续试验中, 硅烷溶液在 pH=4.5 的条件下进行水解。

### 3.6.2 乙醇/去离子水比的影响

#### 3.6.2.1 乙醇/去离子水比对电导率的影响

本实验中采用 BTMSE 浓度为 5% (质量分数)<sup>[57]</sup>, 乙醇和去离子水混合溶液配制硅烷溶液, pH 值为 4.5, 研究乙醇/水用量对硅烷水解程度的影响。硅烷的水解有两种方式, 即正水解和逆水解。正水解就是将硅烷加入到混合溶液中, 在这种情况下, 体系中的 pH 值比较稳定, 硅烷产生的硅醇的浓度小, 形成的胶核很少, 不至于形成沉淀; 逆水解就是将水加入硅烷试剂中, 在这种情况下, 体系中的硅烷会瞬时水解, 产生较大浓度的硅醇, 瞬间会形成大量的胶核, 硅烷溶液变浑浊。然而水解方式对较低浓度的硅烷溶液体系影响并不是很明显。

表 3-2 醇/水比对电导率影响

Table3-2 The effect of the ratio of alcohol / water on the conductivity

水解时间/h	溶液电导率 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )									
水 (vol%)	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45
1	2.1	2.2	2.6	3.0	3.2	3.1	3.2	3.2	3.4	3.3
5	2.8	2.9	3.2	3.2	3.4	3.4	3.4	3.3	3.3	3.1
10	4.2	4.1	4.2	4.2	4.3	4.2	4.2	4.2	4.2	4.1
15	7.1	6.0	6.8	7.6	7.8	7.7	7.6	7.8	8.4	8.0
20	7.6	7.7	7.5	8.0	12.8	12.8	12.7	12.6	12.7	12.5
25	7.6	8	8.8	8.9	10.0	9.8	9.5	9.5	9.9	11
30	6.2	6.2	6.2	6.4	6.5	6.5	6.4	6.6	6.5	6.5
35	6.6	6.7	6.5	6.7	6.9	7.1	6.5	6.2	6.0	5.5
40	10	8	9.1	9.9	11.1	10.3	9.8	10.1	9.6	8.8
45	14.3	13.5	14.4	15.8	18.2	17.3	17.7	19	18.6	18.1

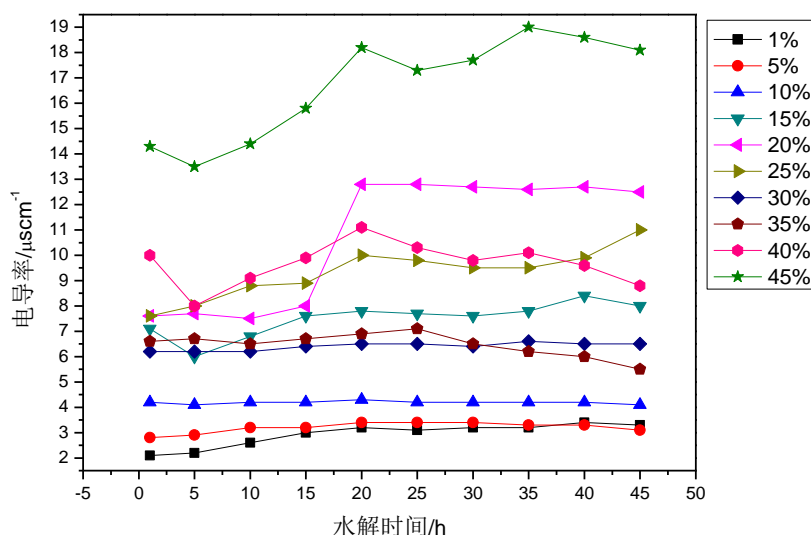


图 3-1 不同醇/水比的电导率变化

Fig.3-1 The variation of conductivity for different ratio of alcohol/water

表 3-2 与图 3-1 显示的是 10 组硅烷混合溶液不同乙醇/去离子水比在 50 小时内的电导率变化曲线，其中 10 组混合溶液在水解过程中均为出现浑浊现象。由图中可以看出：

(1) 随着时间的延长，硅烷混合溶液中的电导率值呈现增长趋势，增长到某一值不再有明显变化。这是由于硅烷 BTMSE 为非水溶性硅烷，但随着 BTMSE 中  $-\text{OCH}_3$  基团的水解， $\text{Si}-\text{OH}$  基团的产生，溶液中可导电基团增多，电导率增大。但 BTMSE 水解的同时也存在缩合反应，当水解与缩合反应达到动态平衡时，混合溶液的电导率值变化减小。

(2) 随着混合溶液中去离子水比例的增大，混合溶液电导率的最大值在增大。这是由

于硅烷的逐步水解过程是动态平衡过程，水的增多会使反应正向移动， $\text{SiOH}$  的比例随之增多。当水含量为 1% 与 5% 时，硅烷混合溶液的电导率值很小，说明硅烷水解不充分。当水含量为 45% 时，混合溶液的电导率值最大，说明硅烷溶液中  $\text{SiOH}$  的浓度较高。但从实验中发现，较高的水含量会直接影响硅烷的稳定性，当水含量大于 30% 时，硅烷的稳定性较差，在 60 小时内变浑浊。这是由于较高的  $\text{SiOH}$  含量会使基团之间发生缩聚反应，产生单聚体与二聚体，这些小聚合体在溶液中产生沉淀，使得硅烷溶液失去活性。

(3) 去离子水含量在 15~30% 时，硅烷混合溶液的电导率达到最大值后变化较平缓，处理液稳定，说明硅烷的水解以及硅醇的缩合过程较为平缓，并且该混合溶液的稳定性较好，硅烷的水解收益最大。

### 3.6.2.2 乙醇/去离子水比对耐腐蚀性的影响

本实验中采用硫酸铜点滴实验与大气暴露实验考察不同乙醇/去离子水比对冷轧钢耐腐蚀性的影响。实验结果如表 3-3 与图 3-2 所示：

表 3-3 醇/水比对耐腐蚀性影响

Table3-3 The effect of different ratio of alcohol/water on corrosion resistance

水量 vol. %	硫酸铜点滴实验变黑时间/s	样品大气暴露试验 出现红锈时间/d
1	60	5
5	123	9
10	186	12
15	225	14
20	277	16
25	288	17
30	296	18
35	281	16
40	245	15
45	122	8

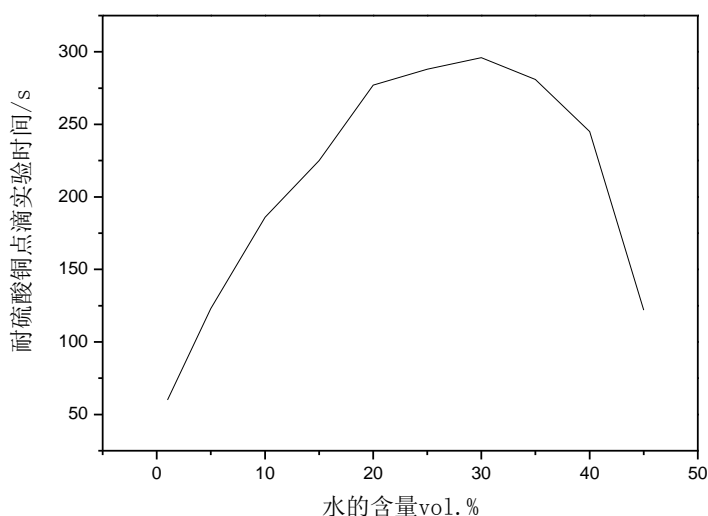


图 3-2 不同醇/水比耐硫酸铜点滴时间

Table 3-2 Anti-CuSO<sub>4</sub> corrosion time of different ratio of alcohol/water

由表 3-3 与图 3-2 可知,硅烷 BTMSE 处理液中水用量的变化对硅烷膜的耐腐蚀性影响显著,水用量为 15~25%时,硅烷膜的耐硫酸铜时间较长,防腐性能较好。从对比试验中发现,当溶液中水量过高或者过低时,硅烷膜的防腐性能均有所降低。这种现象可能是由以下原因引起的:当溶液中水量过低时,混合溶液中 BTMSE 的水解不充分,生成的硅羟基数目过少,不能有效的与金属表面发生结合,因而产生的硅烷膜致密性不够,从而防腐性能较差。当溶液中的水量过多时,硅烷的水解速度过快,在短时间内产生大量的硅羟基,硅羟基之间的缩合速度过快,从而使得可以成膜的硅羟基数目减少,硅烷膜的防腐性能降低。结合电导率实验的结果,确定硅烷混合溶液中用水量为 20%。

### 3.6.3 水解时间的影响

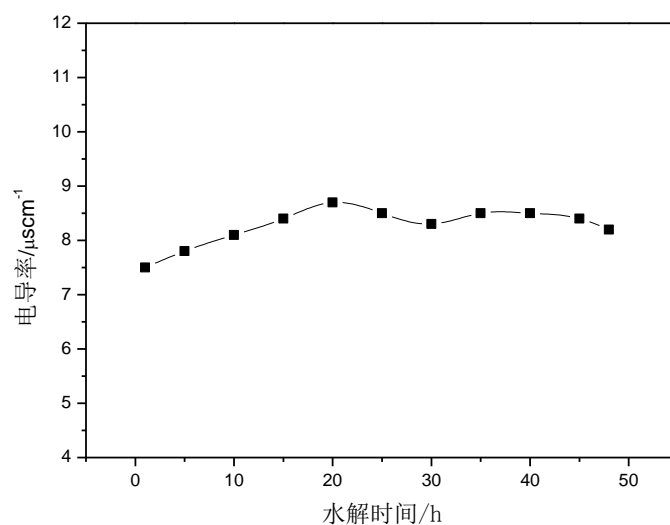


图 3-3 水解时间对电导率影响

Fig.3-3 The effect of hydrolysis time on conductivity

由图 3-3 可见，硅烷混合溶液的水解过程中，混合溶液的电导率呈先增长后降低的趋势，在 20-30 小时之间，电导率达到最大值。这是由于在 1-25 小时的时间段里，硅烷的水解速度大于其水解产物 SiOH 基团的缩合速度。随着水解时间的延长，硅烷的水解与缩合反应达到动态平衡，溶液的电导率值随之达到最大值。而后，由于溶液中 SiOH 浓度的快速增长，SiOH 之间随之发生缩聚反应的趋势也随之增加，因此电导率降低的较快；



### 3.6.4 硅烷浓度的影响

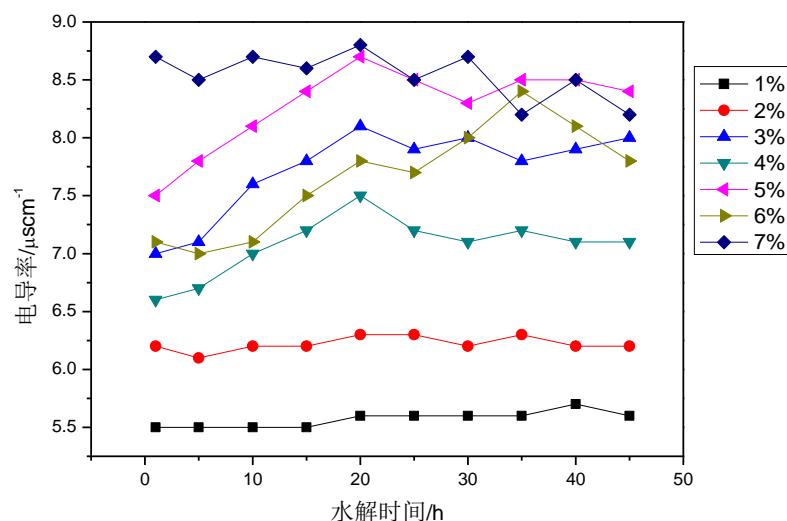


图 3-4 不同硅烷浓度对电导率影响

Fig.3-4 The effect on the conductivity of different silane concentration

图 3-4 为硅烷 BTMSE 溶液电导率随浓度变化规律图。从图 3-4 中可以看出：

(1) 随着硅烷浓度的增加，溶液的电导率增大，这是因为溶液中硅烷 BTMSE 的含量增加，水解过程中产生 SiOH 量增加，从而溶液中电导率增大；

(2) 随着硅烷浓度的增加，混合溶液的电导率变化幅度越明显，这是因为随着溶液中硅烷浓度的增加，水解产生的 SiOH 的量也增加，与此同时溶液中 SiOH 之间发生缩合反应的几率也增加，产生单体或多聚体导致硅烷混合溶液的稳定性降低，因此硅烷的浓度对溶液的稳定性也有很大的影响。

(3) 从不同硅烷溶液浓度电导率对比中发现，硅烷浓度小于 5% 时，硅烷混合溶液的电导率值较低，但比较稳定。当硅烷浓度大于 5% 时（例如 6%、7%）硅烷混合溶液的电导率值较高，但变化幅度较大，不稳定。硅烷浓度为 5% 的溶液电导率值变化幅度较小，且较为稳定，从经济成本以及水解稳定性方面来考虑，硅烷混合溶液浓度为 5% 是较佳的选择。

### 3.6.5 硅烷溶液制备正交试验

根据文献<sup>[61]</sup>初定水解工艺条件：干燥温度为 120℃，搅拌一个小时候水解时间为 24h，钝化时间为 50s，固化时间为 40min，考察硅烷浓度  $V_1$ 、溶液 pH 值、 $V_{乙醇}:V_{去离子水}$  ( $V_2$ )、水解时间 ( $t_1$ ) 对配置硅烷溶液的影响，采取四因素三水平实验，选择 L9 ( $3^4$ )

正交表。将一定浓度( $V_1$ )的 BTMSE 溶于  $V_2(V_{EtOH}/V_{H_2O})$  的乙醇水溶液中,使三者之和为 100mL。用冰醋酸调节硅烷溶液的 pH 值,充分搅拌至溶液透明后放入恒温水浴槽中水解。每组实验重复两次,根据正交实验中的各个水平下的硫酸铜点滴平均变黑时间来确定各因素的较佳水平,实验结果见表 3-4。

表 3-4 硅烷正交试验因素水平表

Table3-4 The orthogonal test table of silane					
水平	pH	$V_1$	$V_2(\text{mL/mL})$	$t_1(\text{h})$	点滴实验平均变黑时间/s
1	4	4%	80:16	20	
2	5	5%	75:20	24	
3	6	6%	70:24	30	
实验编号					
A	1	1	1	1	123
B	1	2	2	2	354
C	1	3	3	3	245
D	2	1	2	3	261
E	2	2	3	1	271
F	2	3	1	2	288
G	3	1	3	2	225
H	3	2	1	3	178
I	3	3	2	1	323

通过正交实验,发现实验中的 B 号、I 号实验结果较好,点滴初始变黑时间超过 300s。由各因素均值比较可得出较佳因素水平组合为 1, 2, 2, 2, 即较佳的配制硅烷溶液的工艺条件为:硅烷的量( $V_1$ )= 5%,  $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{去离子水}}(V_2) = 75:20$ 、pH = 4、水解时间  $t_1=24\text{h}$ 。

### 3.7 本章小结

(1) pH 值对硅烷的水解速率以及稳定性都有很大的影响,硅烷 BTMSE 混合溶液在酸性条件下水解,能形成稳定的硅醇混合溶液,一般用 pH 值调节至 4-5。

(2) 本章实验中选用去离子水与乙醇混合溶剂作为硅烷的水解介质,采用冰醋酸、氨水来调节溶液的 pH 值。乙醇与水的比例对溶液的电导率有较大的影响:随着溶液中水含量的增多,溶液的电导率增大,与此同时溶液的稳定性降低。水解时间对硅烷混合溶液的电导率也有一定的影响,随着水解时间的延长,硅烷混合溶液的电导率增大,到达某一值后,缓慢减小。一般来讲,硅烷的浓度越大,溶液中的 SiOH 基团越多,溶液电导率越大,但溶液的稳定性越差。

(3) 由硅烷溶液的正交试验中得出,硅烷溶液的最佳水解配比为:  $v(\text{BTMSE}):v(\text{乙醇}):v(\text{去离子水})=5:75:20$ , 水解时间  $t_1$  为 24 小时, pH 值为 4。

## 第四章 硅烷-锆盐复合膜的制备及性能表征

### 4.1 前言

硅烷化金属表面处理技术的优势显而易见<sup>[58]</sup>，已经引起国内外学者的广泛关注。但由于硅烷膜的厚度很薄，仅为几百纳米，且在防腐作用中仅起到物理阻挡的作用，同时单硅烷膜层的机械强度以及耐腐蚀性也不够，最终会限制防护性能的发挥。而且在硅烷的脱水缩合过程中存在空隙和裂纹，较容易就遭到破坏。因此采取单一硅烷膜保护金属的效果并不是很理想。另外，硅烷膜自身的防护性能与其和有机涂层结合力很难达到两全其美的效果，作为高耐腐蚀性能的硅烷，一般在结构式中不含有机官能团，主要以憎水性官能团为主。但这会限制硅烷与有机涂层之间的结合力。然而，与有机涂层之间有良好的结合力的硅烷，在防腐蚀性能方面又会差强人意。目前国内外学者将研究的重点放在了硅烷的掺杂改性上。

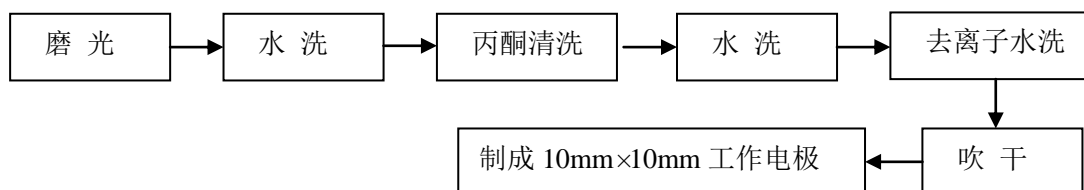
Zr 作为一种稀有金属，具有惊人的抗腐蚀性能、极高的熔点、超高的硬度和强度等特性。人们已经进行了锆盐转化膜在金属防护方面的研究<sup>[59-60]</sup>。

为此，本文中采用氟锆酸钠对 BTMSE 硅烷膜进行掺杂改性，制备了硅烷-锆盐复合膜，通过正交试验法探索了硅烷-锆盐复合膜的最佳制备工艺。并通过对比试验，对比考察了硅烷-锆盐复合膜与纯硅烷膜的性能差异：采用 LEO1530VP 型高分辨率扫描电镜（SEM）观察涂层的表面形貌；采用 Vector33 型傅里叶变换红外谱仪测试硅烷-锆盐复合膜的傅里叶红外光谱(FTIR)；采用 Axis Ultra DLD 型多功能 X 射线光电子能谱仪对硅烷-锆盐复合膜进行光电子能谱分析（XPS）；采用 CHI660B 型电化学工作站及硫酸铜点滴实验对硅烷-锆盐复合膜进行耐腐蚀性考察。

### 4.2 实验过程

#### 4.2.1 电极的制备

冷轧钢的预处理：实验采用 80mm×20mm×2mm 的冷轧钢作为处理试样。成膜前，对基材进行如下处理：



### 4.2.2 硅烷-锆盐复合溶液的制备

#### (1) 硅烷-锆盐复合溶液的制备

将一定量氟锆酸钠与水混合，完全溶解，得到锆盐溶液。按照  $v(\text{BTMSE}):v(\text{乙醇}):v(\text{锆盐溶液})=5:75:20$  的配比，用冰醋酸与氨水调节  $\text{pH}=4$ 。常温下在密闭容器中磁力搅拌，水解 24 小时后得到复合溶液。

#### (2) 硅烷-锆盐复合溶液制备优化

由上述硅烷溶液制备中得到最佳硅烷溶液配比，采用正交试验法，考察锆盐浓度  $V_3$ 、浸渍时间  $t_2$ 、固化时间  $t_3$ 、固化温度  $t'$  对复合膜性能的影响，采取四因素三水平实验，选择  $L_9(3^4)$  正交表。

### 4.2.3 硅烷膜的制备过程

将制备得到的冷轧钢预处理试样，室温下在 0.10%（质量分数，下同）NaOH 溶液中浸泡 30s，然后用去离子水冲洗，再用去离子水完全浸湿（以便形成无缝水膜），采用浸渍方法，将试样分别放入硅醇溶液及硅醇掺杂溶液中浸泡，取出后用压缩空气吹干，放入烘箱中，在一定温度下烘干。

### 4.2.4 硅烷-锆盐复合膜的电化学分析

通过硫酸铜点滴实验、极化曲线、交流阻抗谱图对比分析纯硅烷膜与硅烷-锆盐复合膜的耐腐蚀性能。评价在 CHI660B 型电化学工作站上进行，采用三电极体系，采用涂覆有硅烷膜的冷轧钢试样(面积为  $3\text{mm}\times 3\text{mm}$ )作为工作电极，采用饱和甘汞电极为参比电极，辅助电极采用面积为  $10\text{mm}\times 10\text{mm}$  铂电极，腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液，tafel 曲线扫描电势扫描初始点位：-1.0V，终止电位-0.2V，扫描速率  $1\text{mV/s}$ ；阳极极化曲线扫描电势范围为-0.8~0.20V，扫描速率  $1\text{mV/s}$ ；测试均在  $25^\circ\text{C}$  恒温条件下进行。

在硫酸铜点滴实验中，将 1L 含  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  41g，NaCl35g 和 HCl（0.10mol/L）13mL 的溶液滴 1 滴到待考察涂层表面，用秒表记录其出现淡红色的时间，取 5 次的平均值，各试样取 3 片。

### 4.2.5 硅烷-锆盐复合膜表面形貌分析

通过扫描电镜（SEM）对硅烷-锆盐复合膜表面微观形貌进行分析。

### 4.2.6 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

对硅烷-锆盐复合膜进行红外光谱分析。

## 4.2.7 光电子能谱分析（XPS）分析

对硅烷-锆盐复合膜进行 XPS 分析，考察硅烷-锆盐复合膜作用机理。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 硅烷-锆盐复合溶液制备优化

由上述硅烷溶液制备中得到最佳硅烷溶液配比，考察锆盐浓度  $V_3$ 、浸渍时间  $t_2$ 、固化时间  $t_3$ 、固化温度  $t'$  对复合膜性能的影响，采取四因素三水平实验，选择  $L_9(3^4)$  正交表，测定不同工艺条件下制备的复合膜的极化曲线，得出不同复合膜的极化电阻，作为正交试验的考察因素，直观分析正交试验的数据。实验结果见表 4-1。

表 4-1 硅烷-锆盐正交试验因素水平表

Table4-1 The orthogonal test table of silane- zirconium salt				
水平	$V_3(\text{mol/L})$	$t_2 (\text{min})$	$t_3 (\text{min})$	$t'(\text{h})$
1	$1 \times 10^{-3}$	2	30	100
2	$2 \times 10^{-3}$	3	60	130
3	$3 \times 10^{-3}$	5	90	160
实验编号				
1 <sup>#</sup>	1	1	1	1
2 <sup>#</sup>	1	2	2	2
3 <sup>#</sup>	1	3	3	3
4 <sup>#</sup>	2	1	2	3
5 <sup>#</sup>	2	2	3	1
6 <sup>#</sup>	2	3	1	2
7 <sup>#</sup>	3	1	3	2
8 <sup>#</sup>	3	2	1	3
9 <sup>#</sup>	3	3	2	1

对该组正交试验的九个样品进行 tafel 曲线测试，测试结果如图 4-1 所示。从图 4-1 中可以看到，1<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>、7<sup>#</sup>试样的自腐蚀电流密度下降明显，耐腐蚀性能显著提高。

图 4-1(d)是 1<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>、7<sup>#</sup>试样与纯硅烷试样的 tafel 曲线对比图，从实验结果中可以看出，6<sup>#</sup>试样的硅烷-锆盐复合膜对金属基体的防护能力最强，由此得出，6<sup>#</sup>试样的工艺最优。四个因素值分别为：锆盐浓度  $V_3=2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 、浸渍时间  $t_2=5\text{min}$ 、固化时间  $t_3=30\text{min}$ 、固化温度  $t'=130^\circ\text{C}$ 。

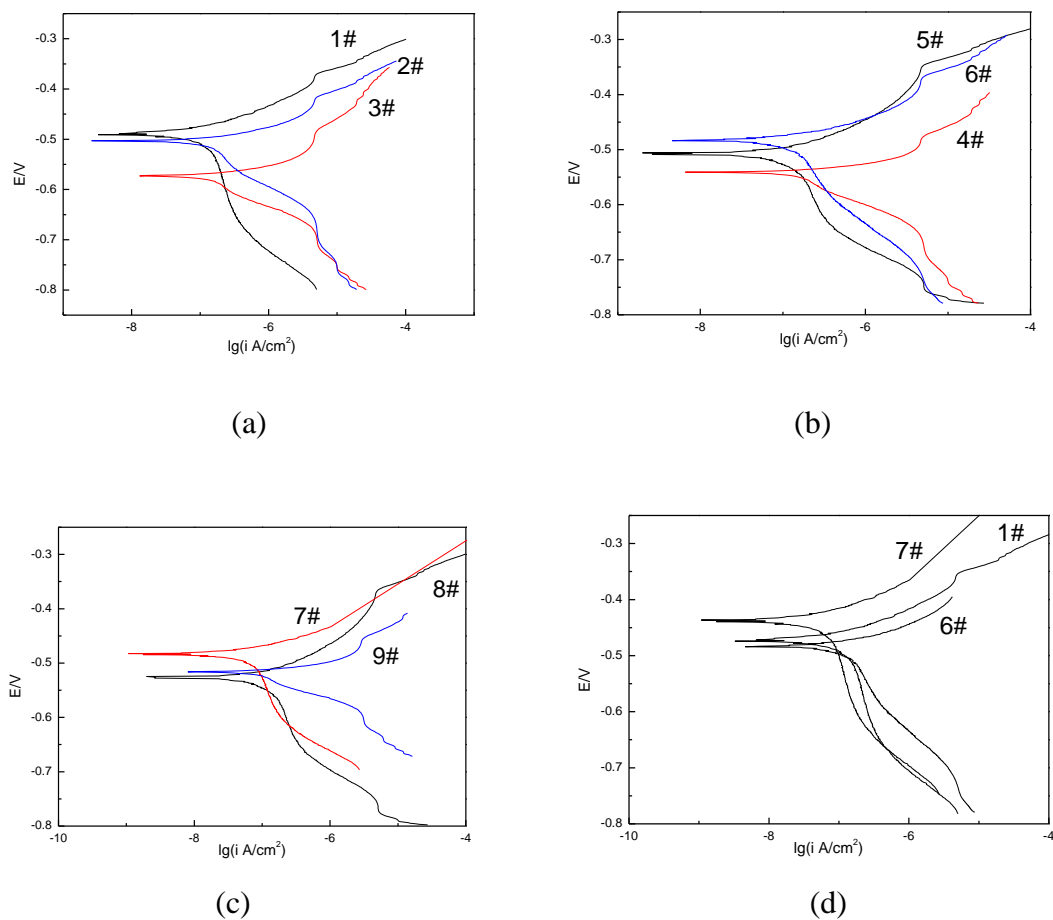


图 4-1 试样 1<sup>#</sup>~9<sup>#</sup>tafel 曲线  
Fig.4-1 Tafel curves of sample 1<sup>#</sup>~9<sup>#</sup>

1<sup>#</sup>~9<sup>#</sup>相应的自腐蚀电位和自腐蚀电流结果如表 4-1 所示。由表可知, 1<sup>#</sup>~9<sup>#</sup>的自腐蚀电位和自腐蚀电流相较于纯硅烷膜试样 0<sup>#</sup>都明显增大, 自腐蚀电流密度减小, 说明了硅烷-铅盐复合膜的防腐蚀效果相对于纯硅烷膜有较明显提升。

表 4-2 试样 0<sup>#</sup>~9<sup>#</sup>电化学腐蚀参数  
Table 4-2 Electrochemical corrosion parameters of sample 0<sup>#</sup>~9<sup>#</sup>

样品编号	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0 <sup>#</sup>	-0.613	63.12
1 <sup>#</sup>	-0.482	22.38
2 <sup>#</sup>	-0.514	43.54
3 <sup>#</sup>	-0.576	50.41
4 <sup>#</sup>	-0.550	56.50
5 <sup>#</sup>	-0.525	34.85
6 <sup>#</sup>	-0.467	18.40
7 <sup>#</sup>	-0.470	25.64
8 <sup>#</sup>	-0.531	34.58
9 <sup>#</sup>	-0.514	30.80

#### 4.3.2 硅烷-锆盐复合膜耐腐蚀性能考察

由上述正交试验中得出最优硅烷-锆盐膜制备工艺，对比考察硅烷-锆盐复合膜与纯硅烷膜的耐腐蚀性能。本工作中采用硅烷-锆盐复合硅烷溶液、硅烷溶液处理 2 个成膜冷轧钢试样，分别编号 1 和 2，未成膜的冷轧钢空白试样编号 3。

##### 4.3.2.1 Tafel 曲线分析

将试样 1, 2, 3 分别浸在 3.5%NaCl 溶液中测定其 Tafel 曲线，图 4-1 示出了不同试样的自腐蚀电流密度与自腐蚀电位的变化关系。可以看出，相对于空白试样 3 的极化曲线，试样 1、试样 2 的阳极极化曲线向低电流方向移动，试样 1 的移动尤为明显。说明了冷轧钢板在硅烷膜的防护作用下，阳极过程得到了更为显著的抑制。阳极过程就是金属被氧化为金属离子或化合物的反应<sup>[62]</sup>，因此这表明，硅烷膜的存在使金属表面与腐蚀介质隔离，有效的阻碍了电子在溶液与金属之间双电层的扩散与迁移速率，使得腐蚀的动力下降，腐蚀速率降低。

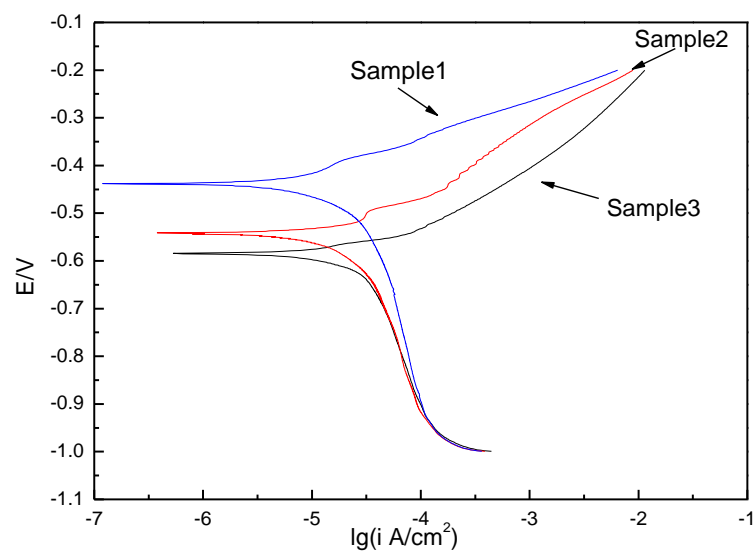


图 4-2 试样 1, 2, 3 的 tafel 曲线

Fig.4-2 tafel curves of sample1, sample2 and sample3

表 4-2 给出了试样 1, 2, 3 在 3.5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀参数。其中  $b_a$ 、 $b_c$  分别表示的是 tafel 曲线阳极斜率与阴极斜率。可以看出, 试样 1, 2, 3 的自腐蚀电位 ( $E_{corr}$ ) 依次减小。此电位越负, 表明阴阳极之间的电位差越大, 即反应发生的热力学趋势大, 所以试样 1 的腐蚀热力学趋势最小, 试样 3 的腐蚀热力学趋势最大。试样 1、试样 2 的腐蚀电流密度( $i_{corr}$ )明显较试样 3 小, 其中试样 1 的腐蚀电流密度是试样 2 的 30%。电化学腐蚀的实质在于电子的交换, 腐蚀电流越大, 电极反应越容易进行, 反之不宜进行, 所以可以看出试样 1 的腐蚀速率最慢, 试样 2 其次, 试样 3 最快。在涂覆复合硅烷膜及纯硅烷膜后, 试样 1, 2 的极化电阻  $R_p$  提高了数倍, 其中试样 1 约为空白试样 3 的 4 倍, 试样 2 约为空白试样 3 的 2 倍。

表 4-3 试样 1, 2, 3 电化学腐蚀参数

Table 4-3 Electrochemical corrosion parameters of sample1, sample2 and sample3

Sample	$E_{corr} / V$	$b_a / (mV)$	$b_c / (mV)$	$i_{corr} / (\mu A \cdot cm^{-2})$	$R_p / (k\Omega \cdot cm^2)$
1	-0.438	80.71	342.46	5.18	4.155
2	-0.541	148.81	347.10	16.06	2.19
3	-0.584	126.27	447.82	44.54	0.962



#### 4.3.2.2 阳极极化曲线分析

试样 1, 2, 3 的阳极极化曲线如图 4-3 所示。可以看出, 随着电势的增加, 冷轧钢表面有防护膜的试样 1、试样 2 比没有防护膜的试样 3 的腐蚀电流密度小, 其中试样 1 的腐蚀电流密度在电势增长过程中一直小于试样 2 的腐蚀电流密度。说明表面形成的硅烷膜有耐腐蚀性能。当电势增加到  $-0.1\text{V}$  时, 可以观察到, 试样 2 的腐蚀电流密度增幅开始增大, 说明试样 2 的单硅烷保护开始失效, 腐蚀开始加剧。但当外接电势增加到  $0.2\text{V}$  时, 试样 1 的腐蚀电流密度增幅仍让很小, 几乎没有变化。由此可知, 经过铅盐复合的硅烷膜的防腐蚀效果明显好于纯硅烷防护膜。

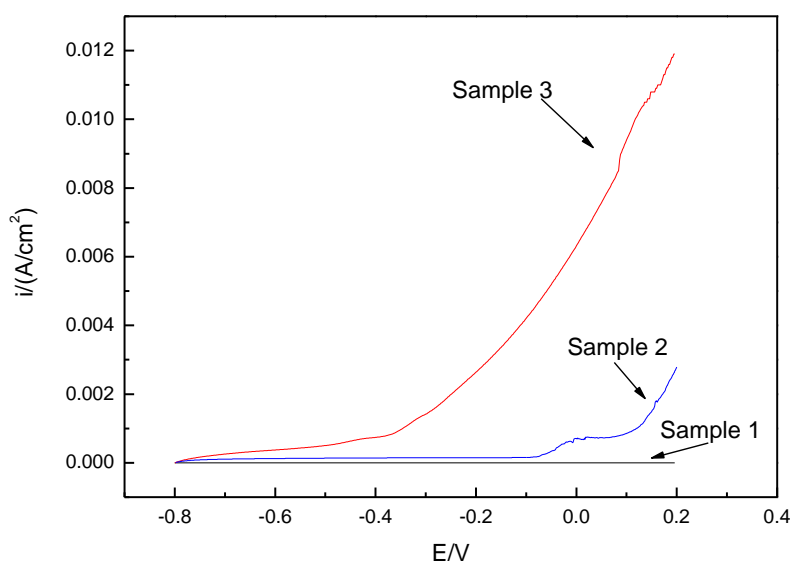


图 4-3 试样 1, 2, 3 的阳极极化曲线

Fig.4-3 Anodic polarization curves of sample1, sample2 and sample3

#### 4.3.2.3 交流阻抗谱分析

试样 1、2、3 在  $3.5\%\text{NaCl}$  溶液中的交流阻抗 Nyquist 图谱如图 4-4 所示。从图中可以看出, 铅盐复合膜样 1 的阻抗弧最大, 硅烷膜样 2 的阻抗弧其次, 空白样 3 的阻抗弧最小。与空白试样 3 比较, 硅烷膜及铅盐复合膜改变了冷轧钢在溶液中的阻抗谱特征。在低频区, 硅烷膜样 2 的阻抗弧比铅盐复合膜样 1 试样有所增加, 极化电阻增大。但在高频区试样 2 的阻抗弧低于试样 1 的, 但两者有相同的阻抗谱特征, 说明两者在耐腐蚀方面有着较为相同的机理。

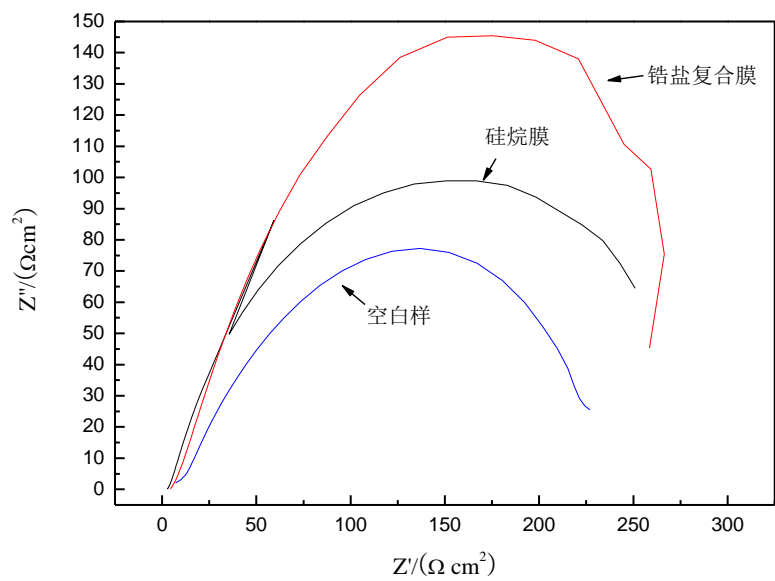


图 4-4 试样 1、2、3 的交流阻抗曲线  
Fig.4-4 EIS curves of sample1, sample2 and sample3

4.3.2.4 硫酸铜点滴实验

试样 1 与试样 2 的耐 CuSO<sub>4</sub> 点滴时间如表 2 所示。硫酸铜点滴实验中出现淡红色，主要是发生了如下氧化还原反应：



而硅烷膜及复合膜的存在可以阻止反应的发生。因此，点滴时间的长短可以反映出膜层耐腐蚀性能的优劣。从表 2 可知，试样 1 硅烷-铅盐复合膜的耐腐蚀性能优于试样 2 纯硅烷防护涂层。

表 4-4 试样 1，2 耐 CuSO<sub>4</sub> 点滴时间  
Table 4-4 Anti-CuSO<sub>4</sub> corrosion time of sample1 and sample2

		time/s					Average time/s
Sample1	1	370.34	350.25	367.03	363.19	364.16	362.99
	2	362.50	365.97	361.47	360.92	365.78	363.33
	3	362.11	359.09	358.59	363.06	361.49	360.87
Sample2	1	330.97	227.10	228.75	327.00	326.87	328.12
	2	330.86	330.75	330.19	332.84	333.19	331.57
	3	329.75	335.69	332.12	331.45	332.25	332.25

4.3.4 硅烷-铅盐复合膜表面 SEM 分析

对试样 1 与试样 2 腐蚀前后的冷轧钢进行电镜扫描，得到其表面微观形貌，如图 4-5

所示,其中腐蚀后的试样是阳极极化电压 0.2V 下的试样。通过对比图 4-5(a-1)与(a-2)可以看出,试样 1 腐蚀前后的形貌变化不大,说明铅盐掺杂的硅烷防护膜对腐蚀起到了很好的抑制作用。对比图 4-5(b-1)与(b-2)可以看出,试样 2 腐蚀前后微观形貌变化较大,有部分区域已经发生线腐蚀及点腐蚀,但仍有较大区域由硅烷防护膜覆盖,未观察到腐蚀现象。另外观察图 4-5(b-1),可以发现试样 2 形成的硅烷膜有部分裂痕,不够致密,而铅盐掺杂硅烷涂层形成的防护膜没有观察到明显裂痕,对基底覆盖度高。

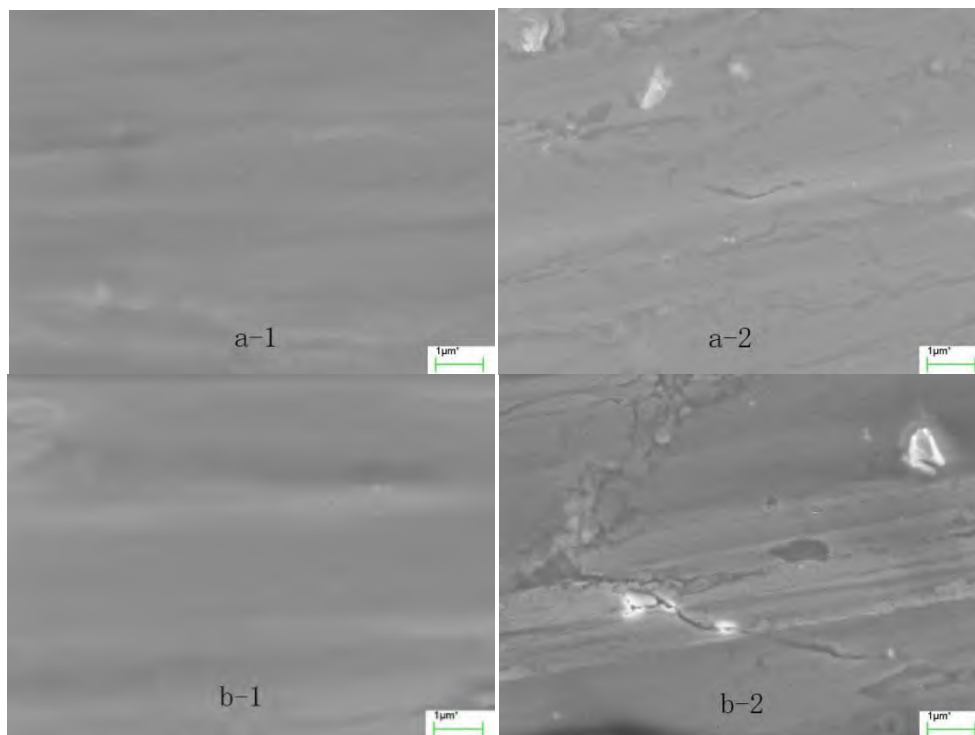


图 4-5 试样 1, 2 腐蚀前后表面形貌

(a-1)试样 1, 腐蚀前;(a-2)试样 1, 腐蚀后;(b-1)试样 2, 腐蚀前;(b-2)试样 2, 腐蚀后

Fig.4-5 SEM surface micrograph of sample1, sample2 before and after the corrosion

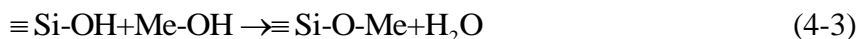
(a-1)sample1, before corrosion;(a-2)sample1, after corrosion;(b-1)sample2, before corrosion;(b-2)sample2, after corrosion

硅烷在金属表面形成具有防腐性能的硅烷膜主要有以下三类反应组成:

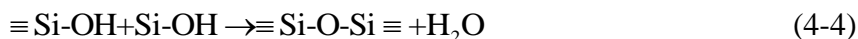
硅烷中烷氧基基团在水中发生水解,形成硅羟基基团:



硅羟基基团与金属羟基基团发生脱水缩合反应形成 Si-O-Me 键:



硅羟基基团发生自身脱水缩合反应,形成 Si-O-Si 键,从而在金属表面上形成三维网络结构:



一般来讲<sup>[63]</sup>, Si-O-Me 与 Si-O-Si 的密度越大,硅烷与金属的附着力越好;三维网络越密集,硅烷对金属的防腐蚀能力越高。然而反应式(4-3)与(4-4)在水环境下,都

会发生逆向水解, 导致金属失去硅烷膜的覆盖, 导致腐蚀的发生。同时, 由于在电化学测试中, 有小分子  $\text{Cl}^-$  的存在, 作为腐蚀介质穿过三维网络扩散至金属基体表面, 从而加快金属的腐蚀。

经过锆盐掺杂的硅烷涂层在基体上有较高的覆盖度可能是由以下原因引起的<sup>[64]</sup>: 适量锆盐掺杂可以提高硅烷膜三维网状的结构密度, 并提高硅烷膜/金属界面层的结合强度, 同时锆盐的掺入可延长水、离子等腐蚀介质扩散到金属基体的路径, 从而提高硅烷的耐腐蚀性能。

### 4.3.5 硅烷-锆盐复合膜结构分析

#### 4.3.5.1 傅里叶变换红外光谱分析

对试样 1 进行了表面反射红外吸收光谱分析, 如图 4-6 所示。

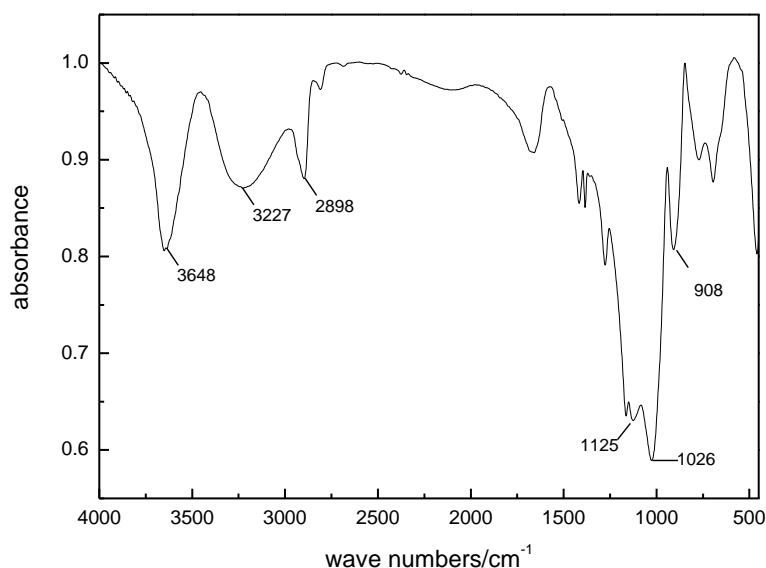


图 4-6 试样 1 红外光谱图  
Fig.4-6 FTIR spectra of sample1

在图中可以观察到, 在波数为  $3648\text{cm}^{-1}$  与  $908\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si-OH}$  中  $-\text{OH}$  伸缩振动吸收峰, 说明  $\text{Si-OH}$  在基体表面未完全缩合, 有游离羟基存在。在波数为  $3227\text{cm}^{-1}$  处可能为  $\text{OH}$  基团的氢键缔合峰。在波数  $2898\text{cm}^{-1}$  处的峰是亚甲基上对称伸缩振动产生的吸收峰。 $1125\text{cm}^{-1}$  与  $1026\text{cm}^{-1}$  对应的  $\text{Si-O-Si}$  不对称伸缩振动产生的吸收峰, 在波数为  $695\sim 900\text{cm}^{-1}$  范围内出现一些明显的宽化峰, 可能是  $\text{Si-O-Si}$ ,  $\text{Si-O-Me}$  吸收峰间的相互重叠造成的。红外光谱分析表明, 锆盐掺杂硅烷体系在金属表面形成了以  $\text{Si-O-Si}$  键为主体的网状防护膜, 并与金属离子之间存在价键。

#### 4.3.5.2 硅烷-锆盐复合膜 X 射线光电子能谱分析

图 4-7 为试样 1 硅烷-锆盐复合膜的 X 射线光电子能谱的全元素扫描全谱图。其中  $E_b$  表示元素结合能。通常在 XPS 全元素扫描谱中可以得到膜层中所含元素的信息，复合膜的主要组成元素为 Si, Zr, C, O, F 和 Fe，由于氟锆酸钠是强电解质，因此表面有少许 Na 元素残留，峰强度较弱。由于 H 元素无法从 XPS 能谱中得出，在组成膜层的元素中，可能还有 H 的存在。

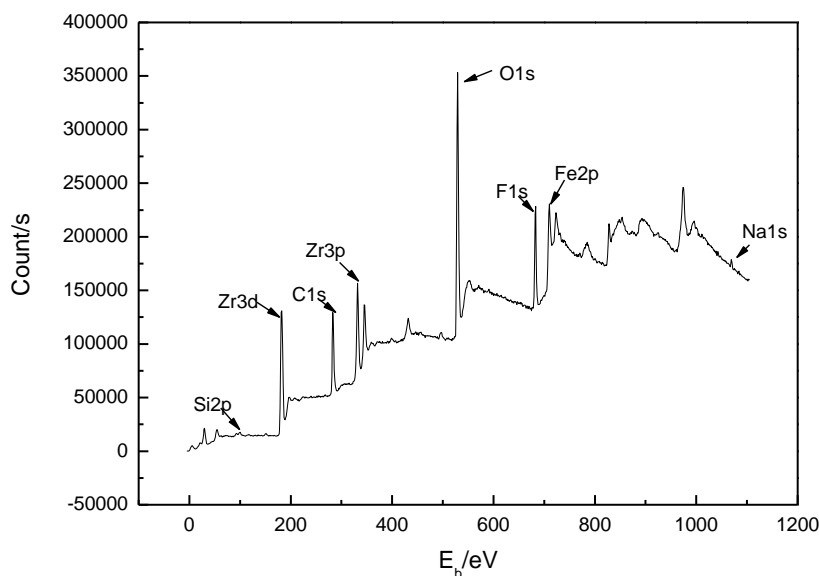


图 4-7 试样 1 全元素扫描全谱图

Fig.4-7 Survey XPS spectra of sample 1

图 4-8(a)、图 4-8(b)、图 4-8(c)、图 4-8(d)是冷轧钢表面复合膜中主要元素 Si, O, Zr 与 Fe 的 XPS 窄扫描图谱。对窄幅扫描谱采用高斯/劳伦特斯方程最小均方差 Shirley 消背底方法进行拟合，并将拟合峰的结合能与 NIST Database 数据库进行对比。

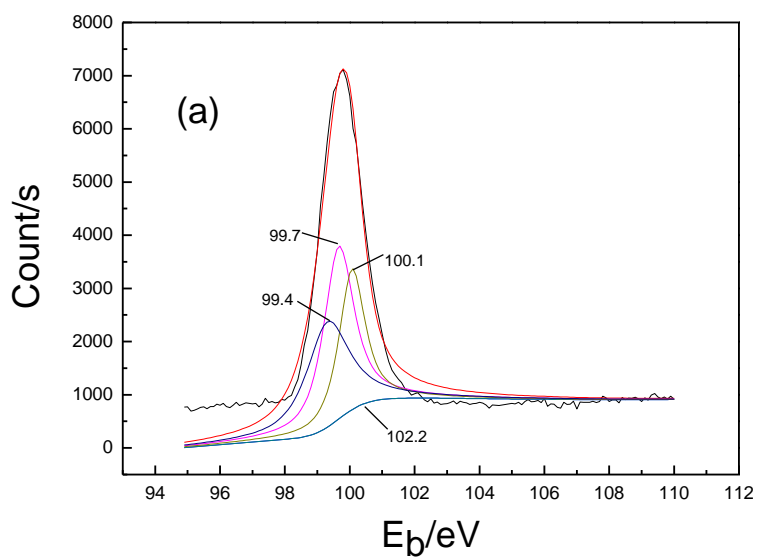


图 4-8(a) Si2p 高分辨谱图

Fig.4-8(a) XPS spectra of Si2p region

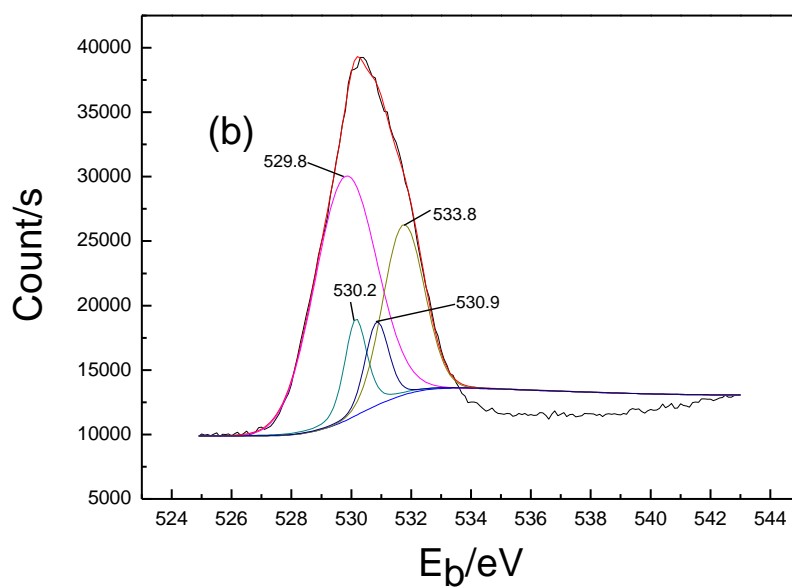


图 4-8(b) O1s 高分辨谱图

Fig.4-8(b) XPS spectra of O1s region

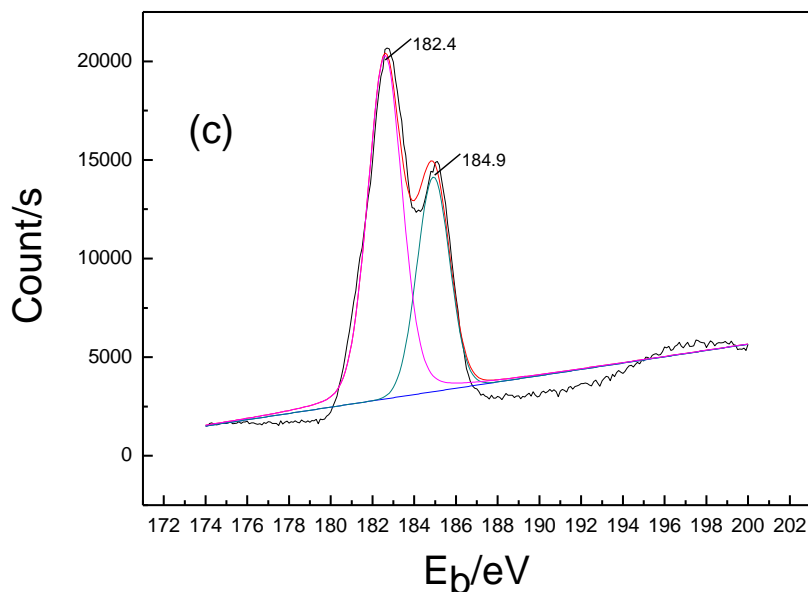


图 4-8(c) Zr3d 高分辨谱图

Fig.4-8(c) XPS spectra of Zr3d region

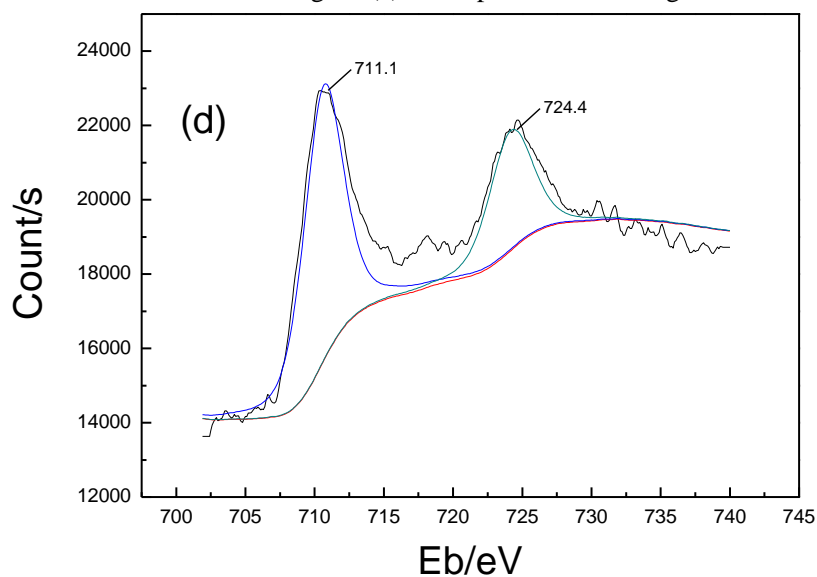


图 4-8(d) Fe2p 高分辨谱图

Fig.4-8(d) XPS spectra of Fe2p region

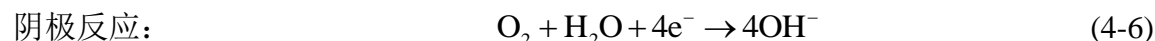
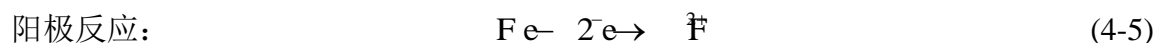
从图 4-8(a)中可以看出, Si2p 峰由四个拟合峰堆叠构成, 四个峰的结合能分别为: 102.2, 99.7, 100.1, 99.4eV。对照数据库可知, 四个峰分别对应于 Si-O-Si, Si-O-Fe, C-Si-O-Si-C 与 Si-O-Zr 中的 Si, 说明硅烷已经在冷轧钢表面吸附, 并形成了三维网络结

构。图 4-8(b)是 O1s 的能谱图。可以看出, O1s 峰主要由四个拟合峰堆叠构成, 四个峰的结合能分别为: 533.8, 530.2, 529.8, 530.9eV。四个峰分别对应于 Si-O, Si-O-Fe, Fe-O 与 ZrO<sub>2</sub> 中的 O。从图 4-8(c)中, Zr3d 的峰主要两个拟合峰堆叠构成, 两个峰的结合能分别为 184.9, 182.4eV。对照数据库可知, 两个峰分别对应于 ZrO<sub>2</sub> 与 ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup>中的 Zr 峰, 说明在复合膜中, 有 ZrO<sub>2</sub> 的存在。图 4-8(d)是 Fe2p 的能谱图。从能谱图中可以得出, 复合膜中 Fe2p<sub>1/2</sub> 的峰出现在 711.1eV 处, 对应与 Fe-O 中 Fe 峰。Fe2p<sub>3/2</sub> 的峰出现在 724.4eV 处, 对应于 FeO-OH(铁的水合化合物)中的 Fe 峰<sup>[65]</sup>。

XPS 分析中可以得到表面组成及结合状态的信息, 能进一步给出表面化学的细致情节<sup>[65]</sup>。从 XPS 窄扫描图谱分析中可以得出, 复合硅烷涂层在冷轧钢表面形成了三维网状结构, 而锆盐可能在金属表面沉积, 并且在表面形成了由 Fe 与 Zr 的氧化物、氢氧化物所构成的复合膜层。

#### 4.3.6 锆盐在金属表面成键及防腐机理探讨

冷轧钢表面的电化学腐蚀主要包括:



只要两种反应中一种得到抑制, 都会使腐蚀过程的进行受到阻滞。未经防护的冷轧钢金属表面 O<sub>2</sub> 与电子可以自由的在金属表面扩散与迁移, 宏观表现为具有较大的阴极、阳极反应速率及腐蚀电流密度。而硅烷膜的存在可以有效的阻碍 O<sub>2</sub> 的扩散与电子的迁移, 同时抑制阴极反应与阳极反应。从 tafel 曲线中可以看出, 硅烷膜及 Zr 掺杂改性的硅烷膜对阳极反应的抑制效果明显大于对阴极反应的抑制效果。这主要是由于硅烷与金属离子之间结合生成了化学键 Si-O-Me, 并硅烷自身也形成了以 Si-O-Si 键为主体的三维网状结构<sup>[38]</sup>, 有效的降低了冷轧钢表面的反应活性, 同时使得金属表面与腐蚀介质隔离, 从而抑制腐蚀的过程。硅烷通过形成三维网状膜层从而抑制腐蚀进行, 相当于在金属表面起到钝化的作用, 类似起到了相界型缓蚀剂<sup>[62]</sup>的功能。

另一方面, 从实验结果得知, 锆盐掺杂改性可以显著提高金属的耐腐蚀性。结合在 XPS 窄扫描图谱里对复合膜 Zr 元素及 Si 元素可能价键的分析, 对锆盐在提高耐腐蚀性的机理探讨如下: 冷轧钢在锆盐掺杂硅烷溶液中浸泡处理时, 由于吸附作用, 在金属基体表面的水分解成 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup>, 界面处较高的 pH 值环境使金属的氧化物溶解形成水合化合物:

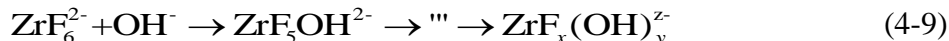




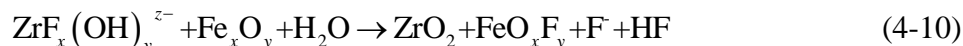
由于水中有游离 F<sup>-</sup> 的存在，与金属表面的 Fe<sup>x+</sup> 结合，发生双水解反应：



又由于 F<sup>-</sup> 的消耗，ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 与金属基体表面较为富集的 OH<sup>-</sup> 反应：

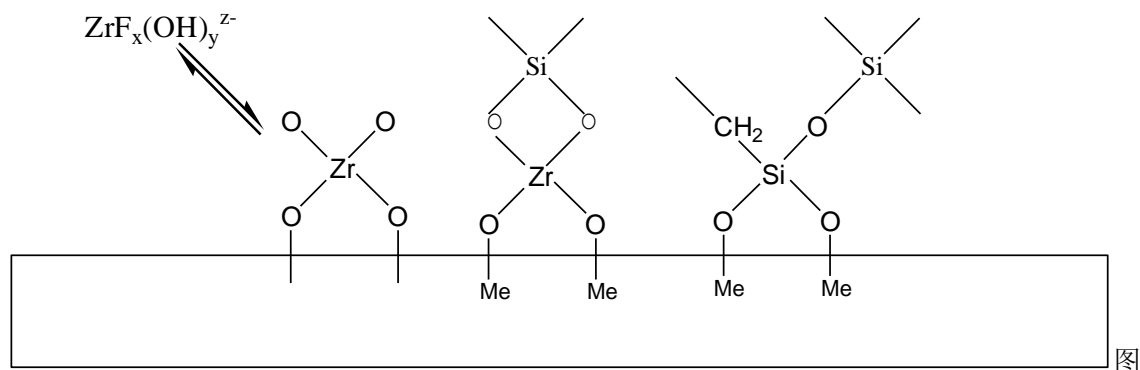


ZrF<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub><sup>z-</sup> 与金属表面的水合化合物反应，形成含有 ZrO<sub>2</sub> 的复杂氧化物膜层：



硅烷溶液中有 SiOH 的存在，同样可以与氧化物膜层中的带有羟基的水合化合物反应形成 Si-O-Zr 键。

通过上述及硅羟基自身缩合、硅羟基与金属表面羟基缩合反应，形成了三维空间网状结构。结构模型如图 4-9 所示。外层硅氧烷结构可以有效的阻止 O<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>O 等对金属基体的侵蚀，ZrO<sub>2</sub> 的复合膜层对金属主体进行覆盖，同样可以对腐蚀起到减缓作用。



4-9 冷轧钢表面硅烷-锆盐复合涂层结构模型

Fig.4-9 Structure model of zirconia-silica coating on Cold-rolled steel

## 4.4 本章小结

(1) 经过正交试验得到硅烷-锆盐复合溶液在冷轧钢表面形成复合膜的最佳工艺条件是：溶液 pH 值为 4， $v(\text{BTMSE}) : v(\text{乙醇}) : v(\text{去离子水}) = 5 : 75 : 20$  的配比。锆盐浓度  $V_3 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、浸渍时间  $t_2 = 5 \text{ min}$ 、固化时间  $t_3 = 30 \text{ min}$ 、固化温度  $t' = 130^\circ\text{C}$ 。

(2) 通过 tafel 曲线，阳极极化曲线，交流阻抗谱图，硫酸铜点滴实验以及表面形貌分析表明，硅烷-锆盐复合膜相比于纯硅烷膜，对冷轧钢有较好的耐腐蚀性能。与纯硅烷膜相比较，硅烷-锆盐复合膜的腐蚀电流密度降低，极化电阻明显增大，自腐蚀电位正移，腐蚀前后微观形貌基本不变。

(3) 采用红外光谱分析以及 XPS 分析对硅烷-锆盐复合膜进行结构分析，结果表明锆盐在金属表面并非物理性沉积过程，而是与硅烷，铁之间发生反应，形成 Si-O-Zr。硅烷-锆盐复合膜通过形成三维网状膜层从而抑制腐蚀进行，相当于在金属表面起到钝

化的作用，类似起到了相界面缓蚀剂的功能。

（4）对硅烷-锆盐在金属表面形态结构提出了新的结构模型。

## 结论

本文对硅烷 BTMSE 的水解工艺、金属表面硅烷膜、硅烷-铅盐复合膜的制备工艺及复合硅烷膜的耐蚀性能进行了研究,并对复合膜的耐腐蚀机理进行了探讨,得出了以下几点结论:

(1) 实验中选用去离子水与乙醇混合溶剂作为硅烷 BTMSE 的水解介质,采用冰醋酸、氨水来调节溶液的 pH 值。乙醇与水的比例对溶液的电导率有较大的影响:随着溶液中水含量的增多,溶液的电导率增大,与此同时溶液的稳定性降低。水解时间对硅烷混合溶液的电导率也有一定的影响:随着水解时间的延长,硅烷混合溶液的电导率增大,到达某一值后,缓慢减小。一般来讲,硅烷的浓度越大,溶液中的 SiOH 基团越多,溶液电导率越大,但溶液的稳定性越差。

(2) 混合溶液的 pH 值对溶液稳定性有影响很大,在碱性溶液下,混合溶液水解速率大,易浑浊。在酸性溶液下,混合溶液水解溶液稳定性较好。对于 BTMSE 硅烷混合溶液,较佳水解 pH 值为 4-5。

(3) 由硅烷混合溶液的正交试验中得出,硅烷溶液的最佳水解配比为: $v(\text{BTMSE}):v(\text{乙醇}):v(\text{去离子水})=5:75:20$ ,水解时间为 24 小时, pH 值为 4。由于 BTMSE 硅烷膜的存在,使冷轧钢的耐蚀性有了很大的提高,硫酸铜点滴变黑时间超过了 300s。

(4) 经过正交试验得到硅烷-铅盐复合溶液在冷轧钢表面形成复合膜的最佳工艺条件是:溶液 pH 值为 4,  $v(\text{BTMSE}):v(\text{乙醇}):v(\text{去离子水})=5:75:20$  的配比。铅盐浓度  $V_3=2\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 、浸渍时间  $t_2=5\text{min}$ 、固化时间  $t_3=30\text{min}$ 、固化温度  $t'=130^\circ\text{C}$ 。在该制备工艺下制备的硅烷-铅盐复合膜对金属基底防护作用相比于纯硅烷膜有明显的提升。

(5) 空白试样、纯硅烷处理试样以及硅烷-铅盐处理试样的 EIS 谱图以及极化曲线表明,硅烷-铅盐复合膜较纯硅烷膜相比,复合膜发挥硅烷与铅盐的协同作用,具有更好的致密性以及疏水性能以及防腐性能:在 tafel 极化曲线测试中,硅烷-铅盐复合膜的极化腐蚀电流仅为纯硅烷膜的 30%,极化电阻为纯硅烷膜的 2 倍。硅烷-铅盐复合膜的腐蚀电位为 -0.438V,相比于纯硅烷膜的腐蚀电位 -0.541V 有较大的提升。

(6) 硫酸铜点滴实验以及 SEM 电镜分析表明,硅烷-铅盐复合膜相比于纯硅烷膜有更好的致密性,能够有效的阻隔腐蚀介质与金属之间的接触,提高硅烷膜/金属界面层的结合强度,铅盐的掺入可延长水、离子等腐蚀介质扩散到金属基体的路径,从而提高硅

烷的耐腐蚀性能。

(7) 红外光谱分析以及 XPS 分析对硅烷-锆盐复合膜的结构进行分析, 从红外光谱分析中发现锆盐掺杂硅烷体系在金属表面形成了以 Si-O-Si 键为主体的网状防护膜, 并与金属离子之间存在价键。XPS 分析表明, 锆盐在金属表面并非物理性沉积过程, 而是与硅烷, 铁之间发生反应, 形成 Si-O-Zr 键位。硅烷-锆盐复合膜通过形成三维网状膜层从而抑制腐蚀进行, 相当于在金属表面起到钝化的作用, 类似起到了相界面缓蚀剂的功能。基于对硅烷-锆盐复合膜的结构分析, 对复合膜提出了新的结构模型。

## 参考文献

- [1] 刘秀晨, 安成强. 金属腐蚀学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 8-10
- [2] 魏宝明. 金属腐蚀理论与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 3
- [3] 田永奎. 金属腐蚀与防护[M]. 北京: 机械工业出版社, 1995: 8
- [4] 晁全新, 俞俊杰, 张静. 表调/铬酸盐钝化复合膜腐蚀性能[J]. 河北理工大学学报: 自然科学版, 2011, 33(1): 62-63
- [5] 沈品华. 镀锌三价铬钝化[J]. 电镀与环保, 2007, 27(3): 27-30
- [6] 何德良, 王名浩, 崔正丹. 高耐蚀性锌锰系磷化液的研究及磷化膜电化学分析[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2009, 36(4): 65-69
- [7] 王建平. 实用磷化及相关技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009: 13
- [8] 曾荣昌, 兰自栋, 陈君. 镁合金表面化学转化膜的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 397-404
- [9] 李鑫庆, 陈迪勤, 余静琴. 化学转化膜技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005: 69-70
- [10] 胡国辉. 金属磷化工艺技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009: 8-9
- [11] 王双红, 刘常升, 单凤君. AA6061 铝合金表面钛锆膜的结构及性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(6): 420-423
- [12] Lunder O. Formation and characterisation of Ti/Zr based conversion layers on AA6060[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 184(2-3): 278-290
- [13] 陆静娟, 郭兴忠, 杨辉. 溶胶-凝胶法制备锆/有机硅复合薄膜[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(5): 133-136
- [14] 张宝泉, 张宝凤, 徐黎明. 硅锆复合膜的制备与表征[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(3): 444-448
- [15] B.P. Goldie, J.M. Carroll. Inhibiting metal corrosion in aqueous systems[P]. Australian Patent: AU-32947/84, 1984
- [16] H.S. Isaacs, A.J. Davenport, A. Shipley. The electro-chemical response of steel to the presence of dis-solved cerium[J]. J Electrochem. Soc, 1991, 138(2): 390-393
- [17] 彭天兰, 满瑞林, 梁永煌. 镀锌钢板硅烷与稀土铈盐、镧盐复合钝化的性能及机理[J]. 材料保护, 2009, 30(3): 5-8

- [18] 杨黎晖, 李峻青, 于湘. AZ31 镁合金钼酸盐转化膜[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(7): 1211-1215
- [19] 陈锦虹, 卢锦堂, 许乔瑜. 镀锌层钼酸盐钝化的研究进展[J]. 电镀与环保, 2000, 20(1): 21-24
- [20] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 271
- [21] Van Ooij W J, Zhu D, Electrochemical impedance spectroscopy of bis-[triethoxy-silylpropyl] tetrasulfide on Al2024-T3 substrates[J]. Corrosion, 2001, 57(5): 413-427
- [22] Gandhi J S, Van Ooij W J. Improved corrosion protection of aluminum alloys by electrodeposited silanes[J]. J Mater. Eng. Perform, 2004, 13(4): 475-480
- [23] Yuan Wei, Van Ooij W J. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 18(7): 197-209
- [24] Bexell U, misson M. Characterization of a non-organofunctional silane film deposited on Al, Zn and Al-43.4 Zn-1.6 Si alloy coated steel[J]. Surf.Interface Anal, 2001, 31(3): 212-222
- [25] Quinton J S, Dastoor P C. Modelling the observed oscillations in the adsorption kinetics of propyltrimethoxysilane on iron and aluminium oxide surface[J]. Surf.Interface Anal, 2000, 30(1): 25-28
- [26] Quinton J S, Dastoor P C. Conformational dynamics of  $\gamma$ -APS on the iron oxide surface: an adsorption kinetic study using XPS and ToF-SIMS[J]. Surf.Interface Anal, 2000, 30(1): 21-24
- [27] Van Ooij W J, Zhang C, Zhang J. Pretreatment of metals for painting by organofunctional silanes[C]. Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings, Noda, Japan: Science University of Tokyo, 1997: 29-31
- [28] B. Arkles. Tailoring surface with silanes[J]. Chem. Tech, 1977, (1): 766
- [29] R.C.Hooper, Proc.SPICConf[J]. Reinforced Plast, 1956, 11(8)
- [30] W.A. Zisman. Surface chemistry of plastics reinforced by strong fibers[J]. I.E.C Product Research and Development, 1963, 8(2): 98-111
- [31] E.P.Plueddeman. Interface on polymer matrix composites[J]. Academic Press, 1974, 1(10): 23-35

- [32] 黄汉生. 硅烷偶联剂及其应用技术动向[J]. 化工新型材料, 1995, 36(11): 23-27
- [33] 乔红斌, 余金阳, 古绪鹏. 硅烷偶联剂在涂料与涂装中的应用进展[J]. 安徽工业大学学报, 2005, 25(4): 379-382
- [34] 王雪明. 硅烷偶联剂在金属预处理及有机涂层中的应用研究[D]. 山东大学, 2005: 13-18
- [35] 朱丹青, Wim J.van Ooij, 王一建. 金属表面硅烷处理技术[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(10): 67-71
- [36] Xueming Wang, Guoli Li, Aiju Li, Zuoguang Zhang. Influence of thermal curing on the fabrication and properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 186(1-3): 259-260
- [37] W.J.Van Ooij, Child T. Protecting metals with silane coupling agents[J]. Chemtech, 1998, 28(2): 26-35
- [38] W.J.Van Ooij, D Zhu. Corrosion Protection Properties of Organo-functional Silanes-An Overview[J]. Tsinghua Science and Technology, 2005, 10(6): 639-665
- [39] Montemor M F, Cabral A M, Zheludkevich M L. The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with Bis-functional silanes modified with microsilica[J]. Surf Coat Technol, 2006, 200(9): 2875-2885
- [40] Vignesh P, Danqing Zhu, Van Ooij. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47(4): 384-392
- [41] Pepe A, Aparicio M, Cer'e S. Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass and aluminum substrates[J]. Non-Cryst Solids, 2004, 348(15): 162-171
- [42] Trabelsi W, Cecilio P, Ferreira M G S. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 54(4): 276-284
- [43] Palanivel V, Huang Y, Van Ooij W J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl solution[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 53(2): 153-168
- [44] Sheffer M, Groysman A, Starosvetsky D. Anion embedded sol-gel films on Al for corrosion protection[J]. Corrosion Science, 2004, 46(12): 2957-2985

- [45] Aramaki K. XPS and EPMA studies on self-healing mechanism of a protective film composed of hydrated cerium(III) oxide and sodium Phosphate on zinc[J]. Corrosion Science, 2003, 45(1): 199-210
- [46] Palanivel W M. Modified silane thin film as an alternative to chromates for corrosion protection of AA2024-T3 alloy[D]. Knoxville:Univ.of Cincinnati, 2003: 23-26
- [47] Woo H, Reucroft P J, Jacob R J. Electrodeposition of organofunctional silanes and its influence on structural adhesive bonding[J]. Adhes Sci Technol, 1993, 7(7): 681-690
- [48] Gandhi J S, Van Ooij W J. Improved corrosion protection of aluminum alloys by electrodeposited silanes[J]. Mater Eng Perform, 2004, 13(4): 475-480
- [49] Shacham R, Avnir D, Mandler D. Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces[J]. Adv Mater, 1999, 11(5): 384-388
- [50] Sheffer M, Groysman A, Mandler D. Electrodeposition of sol - gel films on Al for corrosion protection[J]. Corrosion Science, 2003, 45(12): 2893-2904
- [51] 胡会利, 李宁, 蒋雄. 电化学测量[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 46
- [52] 姜同川. 正交试验设计[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1985: 5
- [53] 徐溢, 唐守渊, 滕毅. 金属表面处理用硅烷试剂的水解与缩聚[J]. 重庆大学学报, 2002, 25(10): 72-74
- [54] 黄伟, 黄英, 余云照. 原硅酸乙酯的水解缩聚[J]. 有机硅材料及应用, 1999, 25(3): 10-12
- [55] V.Subramanian. Silane coupling agents for corrosion protection[D]. University of Cincinnati, 1999:38-45
- [56] 吴森纪, 龚守贤. 有机硅及其应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1990: 42-43
- [57] 单凤君, 刘常升, 王双红. 镀锌板镧系掺杂硅烷钝化膜的腐蚀性能[J]. 东北大学学报, 2008, 29(8): 1122-1126
- [58] Zhu D, 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]. Electrochimica Acta, 2004, 49(7): 1113-1125
- [59] 王双红, 刘常升, 单凤君. 6063 铝合金着色钛锆转化膜结构和耐蚀性能的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(6): 420-423
- [60] 张宝泉, 张宝凤, 徐黎明. 硅锆复合膜的制备与表征[J]. 高校化学工程学报, 2006,



20(3): 440-448

[61] A.M. Cabral, Trabelsi, R.Serra. The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [J]. Corrosion Science, 2006, 48(9): 3740-3758

[62] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 232

[63] Zhu D Q, Van Ooij WJ. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[ trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane[J]. Prog Org Coat, 2004, 49(1): 42-53

[64] Vignesh p, Zhu D Q, Van Ooij WJ. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys[J]. Prog Org Coat, 2003, 47(3): 384-392

[65] 王建祺, 吴文辉, 冯大明. 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1992: 8

[66] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 226

[67] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 394

## 攻读硕士学位期间取得的研究成果

序号	作者(全体作者,按顺序排列)	题 目	发表或投稿刊物名称、级别	发表的卷期、年月、页码	相当于学位论文的哪一部分(章、节)	被索引收录情况
1	杨玉昌, 王锋, 胡剑青, 涂伟萍	冷轧钢表面铅盐复合硅烷涂层的性能及结构研究	材料工程	2013, 29(4): 50-55	外延	EI
	杨玉昌, 王锋, 胡剑青, 涂伟萍	冷轧钢表面硅铅复合膜的制备及其耐腐蚀性能	材料保护	2013, 46(3): 49-51	外延	中文核心
	涂伟萍, 杨玉昌, 王锋, 胡剑青	一种环保的冷轧钢表面涂装前处理剂及其制备方法	发明专利	201210313020.5	外延	

## 致 谢

本论文是在导师涂伟萍教授的悉心指导下完成的。涂伟萍老师治学态度严谨、知识渊博。导师对科学研究实事求是、精益求精，对工作认真负责、忘我的工作精神使我感动；在学业上对我的严格要求使我受益终生，在生活中对我父母般的关怀让我终身感恩。对导师三年来无微不至的培养、关怀、支持和帮助，在此致以衷心的感谢和崇高的敬意！

在本论文的研究过程中，还得到课题组胡剑青老师、王锋老师以及学院其他老师的热情帮助和大力支持，在此一并致以深深的谢意！

感谢课题组博士生张军瑞、袁腾，硕士生朱海军、卢杰宏、王邦清、赵庆玲、胡韬、李辉、周礼攀、王爱丽、吴忠喜、陈军、商武、赵韬以及其他师弟师妹们的无私帮助。

借此机会，特别感谢我的父母在我二十年求学生涯中给予的大力支持！他们是我人生中坚强的后盾！

谨以此文献给所有曾经关心和帮助过我的老师和朋友们。

杨玉昌

2013年6月 广州

#### IV - 2 答辩委员会对论文的评定意见

硅烷化金属表面处理技术具有绿色环保, 生产工艺简便, 成本低廉等优势, 有着广阔的应用前景, 对其进行研究, 具有重要的理论意义与实际价值。

作者在广泛查阅文献的基础上, 进行了大量的实验对比与总结。论文研究了硅烷 BTMSE 的水解过程, 考察了硅烷浓度、pH 值和水解时间对水解液稳定性以及耐腐蚀性的影响, 并以正交试验法获得了较佳的水解工艺; 采用有较好耐腐蚀性能的铅盐对 BTMSE 硅烷膜进行掺杂改性, 制备了硅烷-铅盐复合水解液, 并进行了电化学分析、复合膜 SEM 检测、XPS 能谱分析、红外光谱分析及耐腐蚀性能表征。结果表明铅盐的掺杂可以明显的提高硅烷膜的耐腐蚀性能。

该论文研究内容较全面, 实验方法正确, 测试手段合理, 数据可信, 结论合理, 论文表现出作者具有较坚实的基础理论和专业知识。答辩过程能清楚回答专家的提问。答辩委员一致同意通过答辩, 建议授予工学硕士学位。

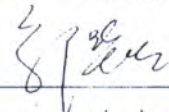
论文答辩日期: 2013 年 6 月 6 日

答辩委员会委员共 5 人, 到会委员 5 人

表决票数: 优秀 ( ) 票; 良好 (5) 票; 及格 ( ) 票; 不及格 ( ) 票

表决结果 (打“√”): 优秀 ( ) ; 良好 (√); 及格 ( ) ; 不及格 ( )

决议: 同意授予硕士学位 (√) 不同意授予硕士学位 ( )

答辩 委员 会成 员签 名	 (主席)	