钢铁表面化学吸附成膜工艺

陈泽民[1,*]，路品[2]，于忠涛[1]，赵暖[1]

（1. 廊坊师范学院化学与材料科学学院，河北 廊坊 065000；2. 河北大学化学与环境科学学院，河北 保定 071002）

摘要： 采用一步法对钢铁表面化学吸附成膜技术进行了研究，通过单因素试验优化出较佳的工艺条件：聚乙二醇(400) 20 mL/L，三乙醇胺 40 mL/L，硅烷偶联剂 10 mL/L，丙三醇 15 mL/L，温度 45 °C，pH = 10，处理时间 8 min。试验结果表明，在此条件下得到的化学吸附膜耐硫酸铜点滴时间为 68 s，附着力 0 级，冲击强度 50 kg·cm。该化学吸附膜综合性能优于传统的磷化膜。

关键词： 钢铁；硅烷偶联剂；化学吸附膜；磷化；耐蚀性

中图分类号： TG178 **文献标志码：** A

文章编号： 1004 – 227X (2012) 04 – 0071 – 04

Chemical adsorption film forming process on iron and steel surface // CHEN Ze-min*, LU Pin, YU Zhong-tao, ZHAO Nuan

Abstract: The chemical adsorption film forming process on surface of iron and steel was studied by one-step method. The process conditions were optimized by single factor test as follows: polyethylene glycol (400) 20 mL/L, triethanolamine 40 mL/L, silane coupling agent 10 mL/L, glycerin 15 mL/L, temperature 45 °C, pH 10, and treatment time 8 min. The test results showed that the chemical adsorption film prepared under the optimal conditions endures $CuSO_4$ dropping corrosion test for 68 s, and has a 0-grade adhesion strength and a impact strength of 50 kg·cm. The comprehensive performance of the chemical adsorption film is better than that of traditional phosphating film.

Keywords: iron and steel; silane coupling agent; chemical adsorption film; phosphating; corrosion resistance

First-author's address: School of Chemistry and Material Science, Langfang Normal College, Langfang 065000, China

1 前言

化学吸附膜是分子自发地吸附在固体基质表面上形成的有序分子膜，在生产中主要起工序间防锈和增加附着力的作用。自 1946 年 Zisman 作了有关化学吸附成膜的首次报道后，很长一段时间内都没有相关的研究报道。直到 1980 年 Sagiv[1]发表了一篇关于 Si—Cl 键被 Si—O—Si 网状结构代替形成单层超薄有序的化学吸附的文章，化学吸附才再一次被人们所重视。自此，国内外的一些研究人员对化学吸附进行了深入研究[2-4]。现在化学吸附膜已成为化学与物理、生物、工程、界面和材料等学科交叉领域的研究热点。

在涂料涂装行业，为增强涂层的抗蚀性和附着力，常采取磷化工艺对金属进行表面预处理。目前，所使用的传统锌系磷化[5]和铁系磷化都存在着各自的优缺点。现有研究[6-9]表明，采用有机硅烷偶联剂在金属表面形成化学吸附单分子膜，是取代传统金属表面处理的有效方法。这种膜具有更高的有序性、取向性以及高密堆积、低缺陷、结构稳定等优点，是最有潜力的金属表面预处理方法。

本研究在大量的试验探索基础上，以硅烷偶联剂、聚乙二醇(400)、丙三醇和三乙醇胺为主体原料，采取一步法进行金属表面化学吸附成膜技术的研究。

2 试验

2.1 材料与试剂

碳素钢试片(T12) 50 mm × 50 mm × 0.5 mm；硅烷偶联剂，湖北德邦化工新材料有限公司；LS-206 和 LS-209 除油除锈剂，廊坊市海寰化工有限公司；三乙醇胺、聚乙二醇(400)、丙三醇、柠檬酸、氧化锌、磷酸、硝酸、亚硝酸钠、硝酸镍等均为市售分析纯。$CuSO_4·5H_2O$、NaCl、HCl 为市售化学纯。

2.2 试验方法

2.2.1 化学吸附成膜工艺

(1) 化学吸附成膜剂的制备：在 200 mL 烧杯中加入 3 ~ 5 mL 三乙醇胺，1 ~ 3 mL 聚乙二醇(400)，0.5 ~ 1.5 mL 丙三醇，0.5 ~ 2 mL 硅烷偶联剂，然后用自来水溶解并定容至 100 mL，搅拌均匀即可。各原料的具体加入量由初步试验和正交试验确定。

(2) 试件处理过程：在室温下将碳素钢试片完全

收稿日期： 2011-05-28 **修回日期：** 2011-11-03

作者简介： 陈泽民（1956–），男，河北廊坊人，教授，硕导，主要从事金属表面预处理的研究。

作者联系方式： (E-mail) chenzemin56@163.com。

浸入 LS-206 除油除锈剂中至水洗后水膜均匀，不挂水珠为止。用清水清洗后放入成膜剂中，反应一段时间后成膜，然后取出试片，室温下晾干。

2.2.2　传统磷化工艺

磷化液组成：Zn^{2+} 4.6 g/L，PO_4^{3-} 19.0 g/L，NO_3^- 10.0 g/L，NO_2^- 1.0 g/L，Ni^{2+} 0.5 g/L，柠檬酸 0.3 g/L。

磷化工艺：在室温下将试片置于 LS-209 除油除锈剂中浸泡 10 min，取出后水洗，再置于 40 °C 恒温的锌系磷化液中浸泡 15 min，取出后水洗，自然晾干。

2.3　化学吸附膜的表征

2.3.1　点滴试验

检验液的成分和含量：$CuSO_4·5H_2O$ 41 g/L，NaCl 35 g/L，0.1 mol/L HCl 13 mL/L。

检验方法：室温下，在化学吸附膜的表面滴一滴硫酸铜点滴液，同时启动秒表，观察并记录液滴处出现第一个红点的时间。

2.3.2　涂层附着力和抗冲击性及膜重的测定方法

将处理后的试片用热固化粉末涂料静电喷涂，在烤炉中于 190 °C 固化 20 min，取出放置数小时至室温后，按 GB/T 1720–1979(1989)《漆膜附着力测定法》、GB/T 1732–1993《漆膜耐冲击测定法》测试涂层的附着力和抗冲击性。

膜重的测定按 GB/T 9792–2003《金属材料上的转化膜 单位面积膜质量的测定 重量法》进行，然后按 GB/T 6807–2001《钢铁工件涂装前磷化处理技术条件》中附录 B 将膜重和膜厚进行换算。

3　结果与讨论

3.1　影响因素分析

根据初步试验确定各原料配比如下：聚乙二醇(400) 10.0 mL/L，硅烷偶联剂 10.0 mL/L，三乙醇胺 40.0 mL/L，丙三醇 15.0 mL/L，pH = 10，成膜时间 12 min，温度 45 °C，然后改变一个因素，固定其他因素进行耐蚀性试验。

3.1.1　三乙醇胺用量对化学吸附膜耐蚀性的影响

三乙醇胺体积分数对硫酸铜点滴时间的影响见图 1。由图 1 可知，随着三乙醇胺加入量的增加，所形成的膜的防锈效果越来越好。但三乙醇胺加入量超过某一定值时，转化膜的防腐蚀能力又呈下降趋势。三乙醇胺是一种防腐蚀剂，其量增加时羟基与铁表面结合的几率增大，有利于形成新的化学键，故转化膜的防腐蚀能力强；另一方面，当其充分与铁表面接触时，

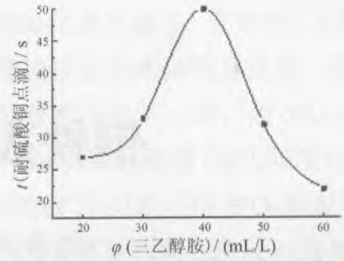


图 1　三乙醇胺用量对化学吸附膜耐蚀性的影响

Figure 1　Influence of triethanolamine dosage on corrosion resistance of chemical adsorption film

也有利于物理吸附作用，使膜的性能达到最佳。但用量过大时，会影响羟基与铁表面结合，反而使膜的性能下降。因此，三乙醇胺加入量为 40 mL/L。

3.1.2　聚乙二醇(400)用量对化学吸附膜耐蚀性的影响

聚乙二醇(400)的用量对转化膜耐蚀性的影响如图 2 所示。

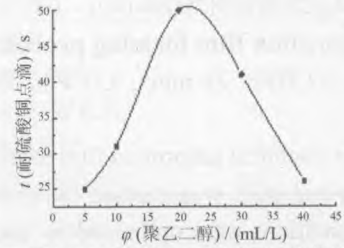


图 2　聚乙二醇(400)的用量对化学吸附膜耐蚀性的影响

Figure 2　Influence of dosage of polyethylene glycol 400 on corrosion resistance of chemical adsorption film

由图 2 可知，随着聚乙二醇(400)加入量的增加，转化膜的耐蚀性呈先增加后降低的趋势。这是因为聚乙二醇(400)主要是通过发生羟基化与铁表面结合而增强转化膜的防腐蚀能力；但试剂加入量过大时，反而会阻碍羟基与铁的结合，使转化膜的防腐蚀能力下降。因此聚乙二醇(400)加入量为 20 mL/L 时，膜达到最佳状态。

3.1.3　硅烷偶联剂用量对化学吸附膜耐蚀性的影响

硅烷偶联剂用量对化学吸附膜耐蚀性的影响见图 3。由图 3 可知，随着硅烷偶联剂加入量的增加，化学吸附膜的抗腐蚀能力增强；当硅烷偶联剂增加到 10 mL/L 时，继续加大其用量，化学吸附膜的抗腐蚀能力反而下降。原因是硅烷偶联剂主要通过硅氧键水解出硅羟基而与铁底材活性羟基作用而形成化学键，在铁表面成膜，从而起到抗腐蚀作用。其加入量增加会有充分的硅氧键与铁结合，使成膜更加均匀，抗腐蚀作用越好。但浓度过大时，会影响烷氧基的水解，从而扰乱硅氧键与底材的结合，反而会有副作用。因此，硅烷偶联剂的加入量为 10 mL/L 时，膜达到最佳状态。

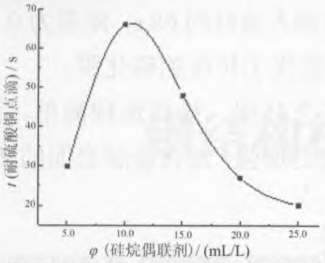


图 3　硅烷偶联剂的用量对化学转化膜耐蚀性的影响

Figure 3　Influence of dosage of silane coupling agent on corrosion resistance of chemical adsorption film

3.1.4　丙三醇用量对化学吸附膜耐蚀性的影响

丙三醇用量对化学吸附膜耐蚀性的影响见图 4。

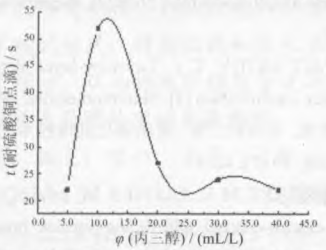


图 4　丙三醇用量对化学吸附膜耐蚀性的影响

Figure 4　Influence of glycerol dosage on corrosion resistance of chemical adsorption film

由图 4 可知，随着丙三醇加入量的增加，其抗腐蚀能力增强。当加入量超过某一值时，其抗腐蚀能力下降。丙三醇主要是以羟基与羟基化的基材表面结合形成新的化学键，通过化学结合在铁表面成膜。浓度增大时，会使其结合率增大。但浓度过高时，会在铁表面呈现湿膜而影响其抗腐蚀能力。因此，丙三醇的加入量为 15 mL/L 时，膜达到最佳状态。

3.1.5　pH 对化学吸附膜耐蚀性的影响

pH 对化学吸附膜耐蚀性的影响见图 5。

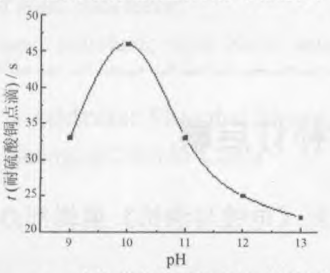


图 5　pH 对化学转化膜耐蚀性的影响

Figure 5　Influence of pH on corrosion resistance of chemical adsorption film

由图 5 可知，随着 pH 的升高，化学吸附膜的耐蚀性呈先增强后减弱的趋势。这是由于溶液中存在游离—OH，可与金属基材吸附结合，因此随着 pH 的升高，膜的抗蚀性能有所提高。当 pH 增大到 10 再提高 pH 时耐蚀性下降，可能是游离—OH 浓度过大，阻碍试剂羟基化及其与金属基材的结合，从而使吸附膜生成速率减慢，生成的膜不均匀所致。因此，pH = 10 为最佳。

3.1.6　成膜时间对化学吸附膜耐蚀性的影响

成膜时间对化学吸附膜耐蚀性的影响见图 6。

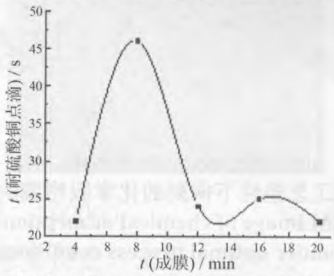


图 6　成膜时间与化学吸附膜耐蚀性的关系

Figure 6　Relationship between film forming time and corrosion resistance of chemical adsorption film

由图 6 可知，随着成膜时间的延长，化学吸附膜的抗腐蚀能力逐渐增强。当成膜时间过长时，其抗蚀性反而下降。原因可能是成膜的初始阶段是一个对铁试件表面润湿的过程。随着时间的延长，试件表面被完全浸湿，分子膜完全覆盖，成膜致密。时间再加长，反而会影响到成膜性能。因此，最佳成膜时间为 8 min。

3.1.7　温度对化学吸附膜耐蚀性的影响

温度对化学吸附膜耐蚀性的影响见图 7。

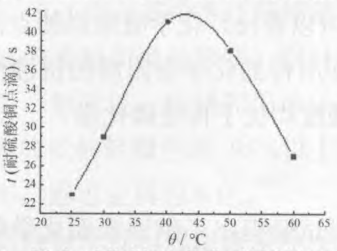


图 7　温度对化学吸附膜耐蚀性的影响

Figure 7　Influence of temperature on corrosion resistance of chemical adsorption film

由图 7 可知，随着温度的提高，化学吸附膜的抗蚀性增强。当温度过高时，其抗腐蚀能力又会有一定程度的下降。原因可能是温度过低时，成膜速度慢，未能在铁表面形成均匀的膜；温度过高，分子运动过于激烈，使成膜物质不易在铁表面吸附，成膜不完整，从而导致膜的耐蚀性下降。因此最佳成膜温度为 45 °C。

综上所述，化学吸附膜成膜的最佳工艺条件是：聚乙二醇(400) 20.0 mL/L，硅烷偶联剂 10.0 mL/L，三乙醇胺 40.0 mL/L，丙三醇 15.0 mL/L，pH = 10，成膜时间 8 min，温度 45 °C。

3.2　化学吸附分子膜的形貌图

根据优化后的工艺，在除油后的铁表面成膜，在处理好的试片上截取 5 mm × 5 mm 规格的铁片，使用中科院北京中科科仪公司的 KYKY-2800B 扫描电镜(SEM)对表面形貌进行观察，结果见图 8。从图 8 可见，其形成的膜堆积紧密，致密均匀。

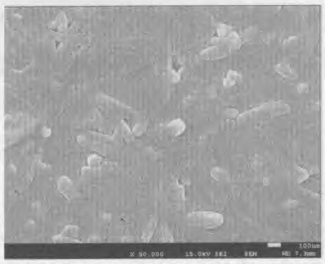


图 8 最优工艺条件下得到的化学吸附膜的 SEM 照片
Figure 8 SEM image of chemical adsorption film obtained under optimal process conditions

3.3 化学吸附膜与传统磷化膜性能的比较

按本工艺最佳条件和传统磷化工艺分别处理试片，所得化学吸附膜与磷化膜性能对比见表 3。

表 1 化学吸附膜与传统磷化膜性能比较
Table 1 Comparison between performance of chemical adsorption film and traditional phosphating film

检测项目	化学吸附膜	磷化膜
膜重/ (g/m^2)	4.105 4	7.467 6
δ / mm	0.004	0.008
t(耐硫酸铜点滴) / s	68	56
附着力 / 级	0	1
冲击强度 / (kg·cm)	50	40

从表 3 可以看出，化学吸附膜的点滴时间长于传统磷化膜，即所得的化学吸附膜的抗蚀性较强，其附着力和冲击强度均优于传统磷化膜。

4 结论

(1) 通过试验得出了钢铁表面化学吸附成膜工艺条件为：硅烷偶联剂 10 mL/L，三乙醇胺 40 mL/L，聚乙二醇(400)20 mL/L，丙三醇 15 mL/L，pH = 10，成膜时间 8 min，温度为 45 °C。在此条件下得到的化学吸附膜耐硫酸铜点滴时间 68 s，附着力 0 级，冲击强度 50 kg·cm，性能优于传统的磷化膜。

(2) 该工艺环保，操作流程简单，防腐蚀能力得到了一定程度的增强，适合金属表面的防腐蚀处理。

参考文献：

[1] SAGIV J. Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces [J]. Journal of the American Chemical Society, 1980, 102 (1): 92-98.

[2] DECHER G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites [J]. Science, 1997, 277 (5330): 1232-1237.

[3] HONG H, DAVIDOV D, CHAYET H, et al. Blue luminescence induced by confinement in self-assembled films [J]. Supramolecular Science, 1997, 4 (1/2): 67-73.

[4] CHEN W, MCCARTHY T J. Layer-by-layer deposition: A tool for polymer surface modification [J]. Macromolecules,1997, 30 (1): 78-86.

[5] 张圣麟, 陈华辉, 李红玲, 等. 常温磷化处理技术的研究现状及展望[J]. 材料保护, 2006, 39 (7): 42-47.

[6] FEDEL M, DRUART M E, OLIVIER M, et al. Compatibility between cataphoretic electro-coating and silane surface layer for the corrosion protection of galvanized steel [J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 69 (2): 118-125.

[7] SETH A, VAN OOIJ W J, PUOMI P, et al. Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals—An overview and mechanistic study [J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58 (2/3): 136-145.

[8] WANG X M, LI G L, LI A J, et al. 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): 259-264.

[9] BIBBER J W. Non-chrome-containing conversion coatings for zinc and zinc alloys: Environmentally friendly alternatives provide equal or better adhesion and corrosion resistance as conventional methods [J]. Metal Finishing, 2008, 106 (4): 41-46.

[编辑：韦凤仙]

2012 年《电镀与涂饰》(月刊) 补订启事

凡需补订 2012 年《电镀与涂饰》的读者，均可从邮局或银行汇款到《电镀与涂饰》编辑部办理补订手续。补订方式：

邮局汇款方式	银行汇款方式
收款人名称：广州镀涂文化传播有限公司	账户名称：广州镀涂文化传播有限公司
地址：广州市科学城科研路 6 号	开户银行：中国银行广州科学城支行
邮编：510663	账号：805567694208091001

注：● 银行汇款者如需发票，必须在附言中注明发票抬头；汇款后请联系编辑部，确认邮寄地址。

●全年订价：平邮￥120 元，挂号￥150 元。为确保订户本人签收，建议采用挂号方式。

联系人：陈炜华 电话：020-61302516 传真：020-61302598 E-mail：design@plating.org