水基有机硅憎水剂对 A3 钢憎水处理的应用

杨春梅 朱立群 陈贻炽

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 以市售聚硅氧烷乳液为基料,辅以金属盐催化剂和醇胺类改性植酸水溶性缓蚀剂制备的水溶性有机硅憎水剂,用以处理 A3 钢磷化试样表面. 考察了催化剂质量分数、植酸质量分数、植酸溶液的 pH 值、乳液与改性植酸的比率对憎水剂憎水处理效果及稳定性的影响;探讨了不同热处理温度、浸渍时间及热处理时间等工艺条件下憎水剂对金属表面憎水性的影响并确定了憎水剂配方和憎水处理工艺. 结果表明,用该憎水剂处理的 A3 钢磷化试样接触角可达 132°左右,A3 钢磷化处理表面的耐腐蚀性能得到明显改善.

关 键 词: 憎水性; 接触角; 耐蚀性

中图分类号: TG 17

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2006)07-0823-05

Use of aqueous organic silicone hydrophobic agent for hydrophobic treatment of A3 steel

Yang Chunmei Zhu Liqun Chen Yichi

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: An aqueous organic silicone hydrophobic agent which was based on the matrix of a commercially available silicone emulsion and was prepared in the presence of a metal salt catalyst and a water soluble corrosion inhibitor of alcoholamine modified phytic acid was applied to treat A3 steel specimen. Factors such as the catalyst content, the modified phytic acid concentration, pH of the phytic acid solution and ratio of the emulsion to the phytic acid acting on water-repellent treating effect and stability of the hydrophobic agent were examined. Effect of the hydrophobic agent on the water-repellency under the process parameters such as different heat-treatment temperatures, dipping time and heat-treating time was discussed and the appropriate formula and procedure were determined as well. The results demonstrate that the contact angle of the said hydrophobic agent treated specimen is as high as 132°, while the corrosion resistance of the phosphatized steel surface after treatment by the said hydrophobic agent is enhanced obviously.

Key words: hydrophobicity; contact angle; corrosion-resistant

金属腐蚀导致的损失十分严重,为防止金属零件腐蚀,通常采用防腐涂料处理或对一些零件进行表面处理(如转化膜层等),但有些涂膜层存在孔隙等缺陷,环境中的水分子会沿着孔隙扩散到基体而引起金属的腐蚀. 因此,通常对表面处理过的零件采取钝化或封闭处理,或对其进行憎水处理(也称疏水处理)来提高零件的耐蚀性[1]. 目前我国对这方面的研究还不多,一般是对在玻璃上的憎水性研究[2]. 憎水剂可分为有机溶剂基憎水剂和水基憎水剂 2 类. 目前,常用的憎水剂溶液主要是以汽油等烃类物质为溶剂的溶剂基憎水剂. 尽管溶剂基憎水剂制备的膜层具有良好的憎水性和耐腐蚀性[3-4],但因使用了大量易挥发、易燃易爆的有机溶剂,不但污染环境,而且对人体有害且溶剂的价格较贵;而水基憎水剂以水为溶剂,安全环保、成本低廉,具有很大的应用前景.

用作憎水剂的低表面能物质通常为有机硅、有机氟等. 在金属上使用的有机硅主要是硅烷试

收稿日期: 2005-08-23

作者简介: 杨春梅(1979-), 女, 四川彭州人, 硕士生,sunshine@ mse. buaa. edu. cn.

剂[5],但硅烷试剂使用液的稳定性不易控制. 近年来,在水性化发展的过程中,因有机氟乳液价格昂贵[6],在一定程度上限制了其研究开发. 现阶段有机硅乳液的应用研究主要集中在皮革、纺织、建筑等领域[7-8]. 用在金属基材上常作为涂料组合物[9-10],在金属基材表面用作憎水处理尚鲜见报道. 本文利用目前市售的一种有机硅乳液为原料,制备了一种用于金属表面憎水处理的水基有机硅憎水剂,并优化了憎水剂配方和憎水处理工艺.

1 实验步骤

1.1 试样及表面预处理工艺

实验采用的试样是普通A3碳钢试样,尺寸为2.4 mm×10 mm×2 mm. 试样表面的磷化预处理工艺流程为:砂纸打磨→水洗→稀盐酸活化→水洗→磷化处理→水洗→吹干. 磷化处理的溶液成分和工艺规范为:$\rho(Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O)$ = 30 ~ 40 g/L,$\rho(Zn(NO_3)_2 \cdot (6H_2O)$ = 80 ~ 100 g/L,游离酸度(点)5 ~ 7.5,总酸度(点)60 ~ 80,温度60 ~ 70 ℃,时间40 min.

1.2 憎水剂的制备

将一定量的聚硅氧烷乳液和金属盐催化剂(以聚硅氧烷乳液中的固含量计)通过磁力搅拌混匀,同时缓慢滴加适量质量分数为0.5%的醇胺类改性植酸水溶液(pH值为5.8),在室温下充分搅拌后,将所得均一白色乳液倒出,密封备用.

1.3 憎水处理工艺

将经表面预处理的A3钢试样浸入上述憎水剂中,15 min后取出,在自然条件下风干至表面无湿痕憎水剂后,置于烘箱内,在180℃下热处理2 h,断电停止加热,随炉温冷至室温后取出,测试憎水膜层的憎水性及其它性能.

1.4 分析测试

1.4.1 接触角的测定

在经憎水处理过的试样膜层表面用10 μL注射器滴一滴蒸馏水,用50 mm读数显微镜(JXD-2型)对试样表面水珠的 h 和 r 分别进行测定,由计算公式 $\tan\theta = 4rh/(r^2 - 4h^2)$ 计算出接触角. 其中,θ 为接触角;h 为液滴的高度;r 为液固相接触的长度.

1.4.2 腐蚀实验方法

1) 耐盐水性的测定

按照一般钢铁磷化膜层憎水处理后的耐腐蚀性检查方法和要求进行质量分数3%的NaCl溶液浸渍试验:将经磷化处理以及磷化后进行憎水处理的试样置于质量分数为3%的NaCl溶液中浸渍,观察表面出现腐蚀点的时间,若表面出现腐蚀点的时间大于6 h表明试样表面防护性能合格.

2) $CuSO_4$ 点滴实验

按照我国航标HB5063-1996《钢铁零件磷化膜层质量检验》规定的耐硫酸铜点滴溶液成分:$\rho(CuSO_4)$ = 41 g/L,$\rho(NaCl)$ = 33 g/L,$c(HCl)$ = 0.1 mol/dm^3 的盐酸13 ml/L配制硫酸铜溶液. 在磷化处理以及憎水处理后的憎水膜层表面点滴硫酸铜溶液,通过观察膜层表面变色的时间来考察其耐蚀性,实验中要尽可能保持各试样磷化膜质量的一致.

3) 合成海水中浸渍实验

实验所用合成海水的组成配方见参考文献[3],将经磷化处理以及磷化后进行憎水处理的试样放入合成海水中浸渍,以出现腐蚀点的时间表示膜层的耐合成海水腐蚀性能.

1.4.3 憎水膜厚与表面形貌及成分测定

采用单位表面膜层的质量来表示膜层的厚度;使用日立-530型扫描电镜及能谱仪对憎水处理后的表面观察形貌并测定表面成份.

1.4.4 附着力和稳定性的测试

采用划格法(GB/T9286-88)对附着力进行测试. 使用划格刀,按格形图切割,划11道相互平行,间距1 mm的切痕;再垂直切割11道相互平行,间距1 mm的切痕,在方格图案上施用胶粘带,然后以90°的角度快速揭去胶粘带. 膜层附着力分为0 ~ 5级:0级切割边缘完全平滑,无一格脱落,5级有大碎片脱落,或一些方格部分全部脱落,结果要以至少2块试样的级别一致为准. 以乳液在室温下放置1个月以上未发生絮凝或分层现象视为稳定.

2 结果与讨论

2.1 影响膜层憎水性因素及憎水剂的稳定性

在固定其它影响憎水膜层憎水性因素的前提下,仅改变讨论因素的值,对影响膜层憎水性能的几个主要因素(催化剂质量分数、醇胺类改性植酸水溶液质量分数、植酸溶液pH值、聚硅氧烷乳液与醇胺类改性植酸水溶液的体积比即简称溶液体积比)进行讨论.

2.1.1 催化剂质量分数的影响

金属盐催化剂的量以聚硅氧烷乳液固含量计,选取质量分数为0%,0.3%,0.4%,0.5%,

0.6% ,0.7% 进行了考察,金属盐催化剂对憎水膜层接触角的影响如图 1 所示.

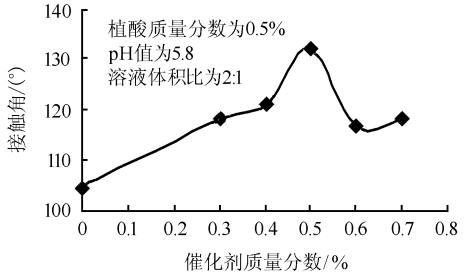


图 1　金属盐催化剂质量分数对接触角的影响

由图 1 可知,膜层的憎水性随金属盐催化剂质量分数的增加而逐渐增大,当催化剂质量分数达到 0.5% 时,接触角达到最大,且溶液稳定. 实验中还发现憎水剂的稳定性受金属盐催化剂质量分数的影响:当其质量分数超过 0.7% 以后,在烧杯内壁就开始有少许碎米状物质产生;当催化剂质量分数达到 1% 时,絮凝状物质就开始形成. 可见,金属盐催化剂质量分数为 0.5% 最佳.

2.1.2　醇胺类改性植酸水溶液质量分数的影响

醇胺类改性植酸水溶液质量分数对膜层憎水性的影响较为显著,如图 2 所示.

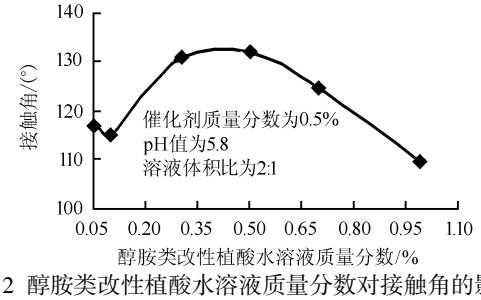


图 2　醇胺类改性植酸水溶液质量分数对接触角的影响

可以看出,随着醇胺类改性植酸水溶液质量分数的增大,接触角也逐渐增大. 当质量分数 3% 时接触角已明显增大;达到 0.5% 时接触角最大;质量分数继续增大,接触角开始逐渐降低. 实验中发现,在质量分数为 0.05% ~1% 范围内,憎水剂的稳定性都比较好.

2.1.3　植酸溶液 pH 值的影响

植酸溶液的 pH 值对憎水膜层的憎水性能也有较大影响,在兼顾憎水剂稳定性的前提下,在原料聚硅氧烷乳液的 pH 值范围附近进行了试验,结果如图 3 所示.

结果表明,在 pH 值为 5.0 ~7.5 的范围内,憎水剂稳定性都较好;达到 5.5 ~6.0 时接触角有明显增大的趋势;进一步研究表明,当 pH 值为 5.8时接触角甚至可达到 132°. 因此,优选出植酸溶液的 pH 值为 5.8.

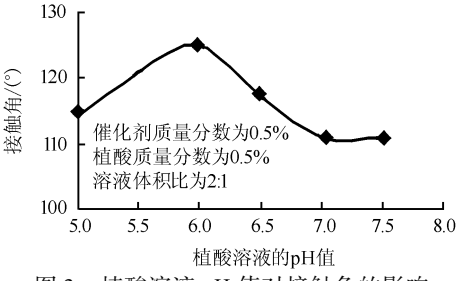


图 3　植酸溶液 pH 值对接触角的影响

2.1.4　溶液体积比的影响

考察了聚硅氧烷乳液与醇胺类改性植酸水溶液的体积比对憎水膜层憎水性的影响,分别选取了空白样(不添加植酸溶液),体积比为 1∶1,2∶1,2.5∶1,3∶1, 4∶1 的溶液作为研究对象. 如表 1 所示.

表 1　溶液体积比对接触角的影响

溶液体积比	接触角/(°)	稳定性	溶液体积比	接触角/(°)	稳定性
0	106	稳定	2.5∶1	127	稳定
1∶1	124	稳定	3∶1	129	稳定
2∶1	132	稳定	4∶1	118	稳定

研究表明,一开始接触角随着醇胺类改性植酸水溶液的加入逐渐增大,这可能是因为植酸含有羟基和磷酸基等活性基团,能与有机膜层发生化学作用,增加了憎水膜层与磷化表面的粘结能力,又对磷化膜层起到了一定的封闭作用. 当溶液体积比达到 2∶1 时,接触角最大,继续增加接触角减小,且减少幅度稍大,这可能是由于随着植酸水溶液的加入,聚硅氧烷乳液的浓度逐渐变小,而磷化膜表面较粗糙,表面的微观缺陷多,憎水剂浓度越低,憎水膜层就越薄,就可能会影响某些严重缺陷部分的憎水性,从而使得接触角降低.

2.2　影响膜层憎水性的工艺因素

1) 热处理温度(固定浸渍时间 15 min,热处理时间 120 min)对接触角的影响如表 2 所示.

表 2　热处理温度对接触角的影响

热处理温度/℃	60	120	150	180	220
接触角/(°)	89	124	128	132	112

当热处理温度低于 180℃ 时,接触角逐渐增大,并在 180℃ 左右达最大值,然后开始逐渐下降;180℃ 以下时,随温度的升高,有机硅膜层聚合的更加充分,在金属磷化膜层表面定向排列而形成更致密的憎水膜,从而使接触角逐渐增大;当温度高于 200℃ 时,已形成的有机聚硅氧烷膜层可能因受热分解而开始遭受破坏,使得接触角也随之下降.

2) 浸渍时间(固定热处理温度 180℃,热处

理时间 120 min)对憎水性的影响如图 4 所示.

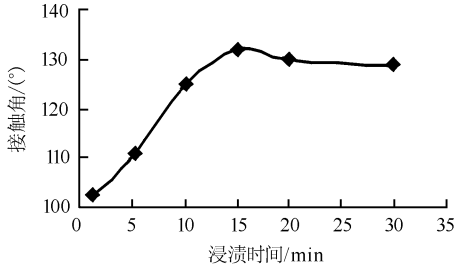


图 4 浸渍时间对接触角的影响

随浸渍时间的增加,磷化膜空隙中的憎水剂逐渐增多,但当时间少于 15 min 时,这些空隙只是部分充满憎水剂,所以接触角较低;增加浸渍时间达到 15 min 时,这些空隙中已基本充满了憎水溶液,即吸附达到饱和;继续延长时间,吸附量并不会进一步增加,所以膜层接触角也不会有大的变化.

3) 热处理时间(固定浸渍时间 15 min,热处理温度 180℃)对憎水性的影响如图 5 所示.

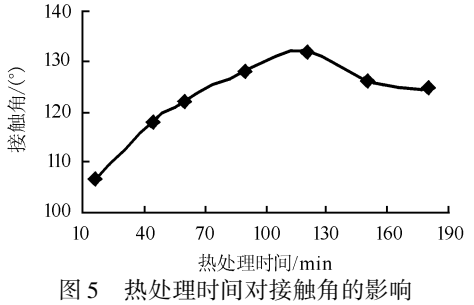


图 5 热处理时间对接触角的影响

热处理时间越长,有机硅的有机基团交联度越大,接触角越大;而时间过长,也会导致有机硅膜层的破坏,接触角下降.

从上述不同工艺条件下憎水膜层对金属试样的接触角的影响发现,将金属试样磷化处理表面浸渍 15 min 并在 180℃下热处理 120 min 后,能使金属表面憎水性达到最优.

2.3 憎水处理后膜层的憎水性及效果

由于有机硅由极性和非极性两部分组成,在高温和催化剂作用下,通过缩水聚合反应,可在金属表面形成聚硅氧烷的网状膜层,该膜层的主链为 Si-O-Si 结构,当极性部分在金属表面定向排列时,非极性部分的疏水基团也向外定向排列,隔离了金属表面与腐蚀环境而起到屏蔽作用,使腐蚀环境中的水分子不易对零件构成腐蚀微电池的威胁;且溶液中的离子要向膜层中扩散必须先与膜层接触,由于膜层的憎水性,使得离子接触膜层比较困难,这样离子在膜层中的扩散也就变得困难,减缓金属腐蚀过程的发生,从而提高金属材料的耐蚀性能.

图 6 是拍摄的试样表面水珠效果照片,可见经过憎水处理的金属试样在表面形成薄的憎水膜,将水滴滴于试样表面上即形成水珠,稍倾斜试样后水珠就自动流走且试样表面不留水迹,这表明憎水处理后的膜层憎水效果比较好.

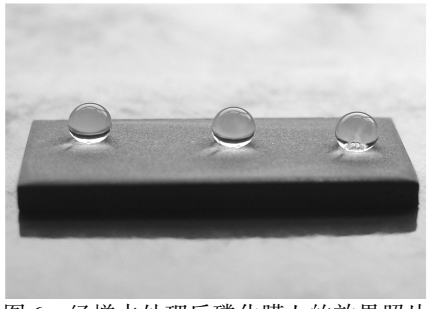
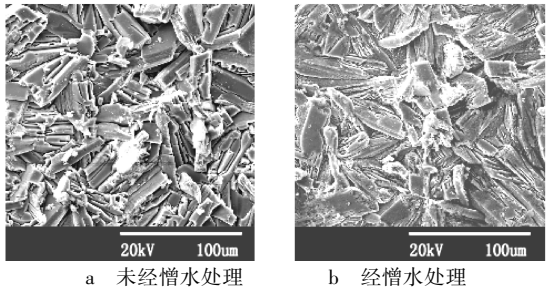


图 6 经憎水处理后磷化膜上的效果照片

2.4 憎水处理膜层的膜重与表面形貌

称量 A3 钢磷化试样经憎水处理后的增重,一般情况下憎水处理膜层的重量在 1.1 ~ 1.7 $g \cdot m^{-2}$范围内,表明膜层比较薄. 凭肉眼很难观测到表面有膜层的存在,但试样表面一接触水就立刻形成水珠,而且耐腐蚀时间明显延长. 相比之下,未经憎水处理的试样表面滴上水后,水滴在表面立即铺展开来. 即使在扫描电镜下观察憎水处理膜层,也看不到零件表面憎水前后膜层变化的特征(见图 7). 从表面处理试样经过憎水处理前后的表面成分分析看出经过憎水处理后,表面形成的憎水膜层都是由硅氧化合物所构成. 膜层表面主要含 Si 和 O 元素. 磷化处理表面上的含 Si 质量分数一般为 0.6% ~0.7%.



a 未经憎水处理 b 经憎水处理

图 7 未经憎水处理和经憎水处理磷化膜表面形貌

2.5 憎水处理膜层的耐腐蚀性

通过比较试样在憎水处理前和憎水处理后的膜层在质量分数为 0.3% 的 NaCl 溶液和合成海水中的浸渍实验结果,以及硫酸铜点滴溶液在试样表面出现变色的时间来考察憎水处理后的耐腐蚀性. 结果显示:在质量分数为 0.3% 的 NaCl 溶液中只磷化处理试样在 3 ~5 h 内便有点蚀现象出现,而经憎水处理后在 50 ~80 h 才有腐蚀点产

生. 同样在合成海水中只磷化样也在 3 ~ 5 h 内出现了腐蚀点,但经憎水处理后出现腐蚀点的时间延长为 48 ~ 70 h. 在 $CuSO_4$ 溶液中纯磷化试样约在 3 ~ 6 min 内就出现了变色现象,而经憎水处理后 40 ~ 56 min 才有变色现象的出现.

2.6　附着力和稳定性检验

用划格法对膜层附着力进行检测,发现所取的 5 个试样的等级都为 0 级,即切割边缘完全光滑,无一格脱落.

放置一个月以上的憎水剂,每隔 3 d 观测一次,并未发现任何不稳定现象的出现,混合液仍为均一的白色乳液.

3　结　论

1) 聚硅氧烷乳液与 pH = 5. 8 质量分数为 0. 5% 醇胺类改性植酸水溶液的体积比为2 ∶1,金属盐催化剂质量分数 0. 5% 时憎水性最优;

2) 优化的憎水处理工艺条件为:将表面预处理后的金属试样在憎水剂中浸渍 15 min,表面无湿迹后,在 180℃下热处理 2 h,断电停止加热,随炉温冷至室温后取出;

3) 与原液(A3 钢磷化膜上所形成膜层接触角 92°左右)相比,经添加醇胺类改性植酸和金属盐催化剂后的水基憎水剂处理后的 A3 钢磷化试样,憎水膜层的接触角可高达 132°左右,且磷化处理表面的耐腐蚀性能得到明显提高.

参考文献 (References)

[1] 朱立群,吴俊,刘亚君,等. 表面处理膜层憎水处理后的耐腐蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术,2002,14(5): 302-304
Zhu Liqun, Wu Jun, Liu Yajun, et al. Corrosion resistance of surface films after hydrophobe treatment[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 14(5): 302-304(in Chinese)

[2] 谢全彪,肖超渤,谢伟. 关于玻璃表面憎水膜的研究(Ⅱ)[J]. 孝感学院学报,2001,21(3):50-52
Xie Quanbiao, Xiao Chaobo, Xie Wei. Study on water-phobic membrane at the surface of glass(Ⅱ)[J]. Journal of Xiaogan University,2001,21(3):50-52(in Chinese)

[3] 朱立群, 李卫平, 吴俊. BH 新型憎水剂及其憎水膜层"三防腐蚀"性能研究[J]. 航空材料学报, 2004, 24(6):50-55
Zhu Liqun, Li Weiping, Wu Jun. A new series of hydrophobic agents and corrosion resistance of the hydrophobic films[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2004,24(6):50-55(in Chinese)

[4] Caseri W R, Hirayama M K N, Suter U W. Strongly attached ultrathin polymer layers on metal surfaces obtained by activation of Si-H bonds[J]. Applied Surface Science,1999(143): 256-264

[5] Vignesh Palanivel, Zhu Danqing, Wim J, et al. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys [J]. Progress in Organic Coatings, 2003 (47):384-392

[6] 杨涛,杨勇,杨坤,等. 新型环保水性含氟共聚物涂料[J]. 化工技术与开发,2005,34(3):17-20
Yang Tao, Yang Yong, Yang Kun, et al. New environment-protective water-based fluorine containing copolymer paint [J]. Technology and Development of Chemical Industry, 2005, 34(3):17-20(in Chinese)

[7] Lork A. Silicone resin emulsion coatings: the strength profile of the silicone resin network in paint microstructures[J]. Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, 2004, 87(70): 41-45

[8] 冯圣玉,张洁,李美江,等. 有机硅高分子及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004:270-273
Feng Shengyu, Zhang Jie, Li Meijiang, et al. Organosilicon polymers and application [M]. Beiing: Chemical Industry Press, 2004:270-273(in Chinese)

[9] 日本合成化学工业株式会社. シリコン含有水性コーティング剤組成物[P]. 日本: 131482A,2001-05-15

[10] Grulke, South Windsor, Gage, et al. Water based silicone coatings compositions[P]. US: 5421865A, 1995-06-06

(责任编辑:彭　徽)