

硅烷偶联剂在金属表面处理的应用

合肥市金属表面工程技术中心 刘万青

安徽合肥华清金属表面处理有限公司 饶丹

1 引言

自1869年英国人Charles Ross获得磷化处理工艺专利,标志磷化工艺诞生以来,经过一个多世纪的发展,磷化处理在涂装前处理、润滑、防锈等行业得到了广泛应用。特别是在涂装前处理行业,磷化处理是最常用的预处理方法之一。

磷化处理是金属在酸性磷酸盐溶液中反应而在其表面形成磷酸盐保护膜的过程。由于磷化处理生成的磷化膜与基体结合牢固,且具有微孔结构,吸附性能良好,所以可大大提高涂装质量。另外,磷化膜还有良好的润滑性、绝缘性和耐蚀性,因而广泛应用于汽车、轮胎、机械制造、航空航天和家用电器等产品的制造领域。但磷化处理也存在很多其自身无法克服的弊端:磷化处理液中都含有磷酸盐及重金属等有害物质,并且在处理过程中都或多或少会产生沉渣及有害气体,排放的废水COD及重金属如不进行环保处理就会危害环境;另外,磷化处理大部分需在加温的条件下进行,能耗较大,工艺复杂,操作也不方便。因此,为满足日益增长的环保、健康及资源节约的要求,硅烷偶联剂在金属表面处理上的应用使人们看到了全面取代传统磷化工艺的希望。

有机硅产品分为硅油、硅橡胶、硅树脂和硅烷偶联剂(以下简称SA)四大类。其中,SA因品种多、结构复杂、用量少且效果显著,已广泛用于非金属的表面处理,诸如热塑性增强塑料的表面处理、填充物的表面处理、树脂、水交联性聚乙烯、树脂封装材料、壳型造型、胶粘剂等。随着共混技术和加工技术的进步以及有机硅产品生产成本的降低,其新制品和新用途大

大扩展。SA应用于金属表面处理就是其应用的一个崭新领域。

2 硅烷偶联剂(SA)作用机理

SA的一般结构式为:Y-R-SiX₃,其中:X是结合在硅原子上的水解性基团,如羟基、甲氧基、乙氧基、乙酰氧基等;Y为有机官能团,如氨基、环氧基等;R是具有饱和或不饱和键的碳链。所以它分布在无机物与有机物界面上时,在相互没有亲和力而难以相容的界面之间起着“乳化剂”的作用^[1]。

目前,关于硅烷偶联剂在无机物表面行为的理论主要有化学结合理论、物理吸附理论、氢键形成理论、可逆平衡理论等。Arkies提出的理论模式被认为是最接近实际的理论,按照该理论,硅烷偶联剂首先在水中发生水解反应,进而发生脱水反应形成低聚物,这种低聚物与金属表面的羟基形成氢键,后发生脱水反应形成部分共价键,最终结果是金属表面被硅烷覆盖。从上述作用机理还可以看出,金属表面上不具有羟基时,就很难发挥出相应的作用或效果。

研究表明,SA在水中的水解速度与溶液的PH值有很大关系,一般来说,当PH值为某一值时,SA的水解速度会出现一个峰值。由于SA在水解后能形成三羟基的硅醇,醇羟基之间可以互相反应生成一层交联的致密网状疏水膜,由于这种膜表面有能够和树脂起反应的有机官能基团,因此对漆膜的附着力会大大提高,抗腐蚀、抗摩擦、抗冲击的能力也随之提高。同时,由于硅烷膜本身是疏水的,就具有一定的防腐效果,且与膜的致密程度成正比。对金

摘要:金属磷化在表面处理上已有多年成熟的应用,但其也存在自身无法克服的弊端。硅烷偶联剂在金属表面处理上的应用是一项崭新的领域。经硅烷处理的金属表面涂漆后耐蚀性能有明显提高。本文介绍了一种金属涂装前处理的硅烷化处理的方法及其性能。

关键词:硅烷偶联剂 表面处理 耐腐蚀性

属表面处理方面进行实验和研究结果表明:与磷化膜相比较,硅烷膜具有一定的优越性,如对不同金属基材采用硅烷体系处理和铁盐磷化、锌盐磷化及铬酸盐处理作比较,发现硅烷化处理的突出特点是:

不需上漆即可达到防腐效果;与磷化工艺相比,工艺简单,不会产生含有重金属的废水及废渣,对环境友好;通过微观“分子桥”提高了漆膜在基材的附着力。在许多领域,硅烷处理显示出了与现有工艺相当或比现有工艺更好的防腐效果。

本磷化替代处理工艺研究工作在上述硅烷偶联剂成膜机理的基础上,通过SA、表面调整剂、辅助成膜剂等主要成份筛选和复配,研究出以SA为主要成膜剂的金属表面磷化替代剂。本项目产品具有无毒、无害、无污染、低温快速处理、操作简单、原料来源广泛、价格低、清洁生产等特点。

3 试验

3.1 金属材料的表面预处理

我们试验采用的金属材料为白色家电制造常用的冷轧板08F,其表面的物理及化学性能会影响涂层与基体金属之间的结合强度及耐久性。为了在金属基材表面形成稳定性好、结合致密的硅烷膜,金属表面油脂的脱除及羟基化处理就显得十分重要。一般地讲,金属基材在碱性脱脂后,要用清水漂洗并被水完全浸润,以利于在金

属表面形成一层连续的无缝水膜), 此时不要干燥, 须将金属立即浸到已水解的硅烷处理剂中, 以最大程度地保持金属表面的碱性羟基, 提高硅烷化处理的效果。

3.2 硅烷化溶液的制备

SA 是微纳陶瓷复合转化膜 (SCA) 的主要成膜剂。我们采用具有 2% 的双甲硅烷基的 BTSE 及 5% 的 -APS 作为复合主成膜剂, 以 93 : 7 的比例 (体积比) 将水和硅烷混合, 然后用醋酸调节其 PH 值介于 4 ~ 6 之间, 得到均匀透明的溶液。

表面调整剂主要用于金属表面的活性调整, 从微纳陶瓷复合转化膜 (SCA) 的成膜机理可以看出, 当金属表面存在羟基等官能团时, 转化膜的附着力大大加强。因此, 选择合适种类及浓度的表面调整剂十分关键。我们经过实验, 选择适量的 SM 型表面调整剂添加在硅烷处理液中。

水解促进剂可加速 SA 的水解, 促进表面膜的生成, 辅助成膜剂可大大改善转

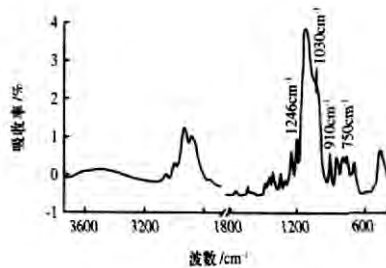
化膜的综合性能。我们配制的硅烷处理液中也含有一定量的水解促进剂 HP。

3.3 金属表面微纳陶瓷复合膜的制备

我们按碱性除油 水洗 硅烷化处理的工艺流程对冷轧板试块进行处理。其中硅烷化处理时间 3min, 温度常温。

4 结果分析

试样制备完毕后, 用 45 度红外反射吸收光谱技术测试基材上 SCA 膜层的组成结构, X 射线荧光能谱分析确认膜的组成结构和包覆度。其红外反射吸收光谱如下:



从上图可以看出, 在 750 cm⁻¹ 和 910 cm⁻¹ 处为 Me-O 的对称和不对称吸收峰,

表 冷板的刻蚀宽度

| 处理方法 | 刻蚀宽度 (mm) |
|------------|-----------|
| 碱洗 | 60 ± 2 |
| 铁系磷化 | 22 ± 2 |
| 锌系磷化 | 17 ± 2 |
| 铁系磷化+铬酸盐钝化 | 12 ± 3 |
| 硅烷化处理 | 3 ± 0.5 |

1246 cm⁻¹ 处为羟基基团的 Me-O 的特征吸收峰, 在 1100 ~ 1150 cm⁻¹ 范围内为膜层界面和膜层中形成的硅烷网络的弯曲吸收峰。由此图可见, 试样表面已形成微纳陶瓷复合转化膜 (SCA)。

研究结果表明: SA 直接用作钢铁表面防腐处理新方法是有效可行的, 在优化的工艺操作条件下制得的 SCA 膜层进行了 X 射线光电子能谱和反射红外光谱分析, 证明了该转化膜对铁基的包覆及化学键配位作用。椭圆光谱法测定的浸渍方式膜层厚度为 82nm。


另将试验所制得的试样与传统磷化 (铁系磷化、锌系磷化) 及铬酸盐钝化处理进行比较, 试验所采用的涂 (下转第 60 页)




HUA SHENG THERMAL PROTECTORS FACTORY LTD.
华声热保护器厂有限公司

属下分厂: 热保护器厂 特种精密弹簧厂 塑料厂

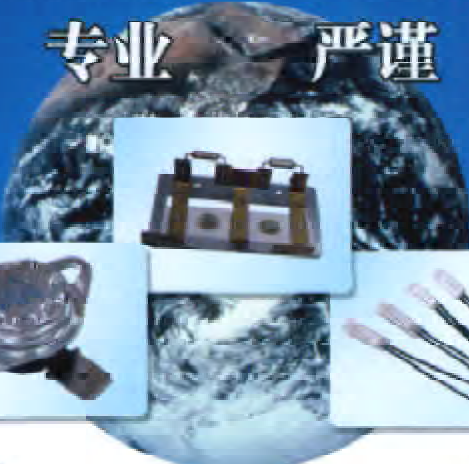
实力




专业




严谨




诚信







TUV 认证



CCC 认证



CQC 认证



VDE 认证

地址: 广东省中山市小榄镇沙口德来路横十道3号 邮编: 528415 传真: 0760-2111079
电话: 0760-2100279 2108813 2105813 网址: www.zshua-sheng.com 邮箱: huashen@hua-shen.com

学模型^[6]在上述模糊诊断一般数学模型的基础上进行如下改进。

若已知其成因为 y_x ，但计算结果为 y_s ，即 $\mu_{y_s} = \max\{\mu_{y_i}\}, i=1,2,\dots,n, s \neq t$

令 $L = \mu_{y_i} - \mu_{y_s}$ ，显然 $L < 0$ 。给定目标值 μ_{y_t} ，使 $L < 0$ ；选择一定的步长 λ ，对诊断矩阵中第 r_i 行元素进行修正，但不必修正该行所有元素，仅对 X 中出现的各征兆相对应的元素 r_{ij} 进行修正。

r_{ij} 是结合经验资料和故障机理给出的。各 r_{ij} 对判断起因 X 的贡献不相等，可看成是某个征兆与起因因果关系的肯定程度。如果仅对第 r_i 行中各对应元素 r_{ij} 直接加上步长 λ ，然后计算得到 μ_{y_t} ，则各个元素的贡献程度就会被破坏掉。为此，定义权重系数 k_{ij} ：

$$k_{ij} = \frac{r_{ij}}{\mu_{y_i}} \quad j=1,2,\dots,n$$

$$\text{则 } K = \frac{R}{\mu_{y_i}}$$

这样，尽管随步长的增加（或减少），各故障征兆的隶属度值有相应的变化，但各征兆的隶属度值在中的贡献程度却是一致的，即仍然满足：

$$\sum_{i=1}^m r_{ij} = 1.0 \quad 1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n$$

整理后得到：

$$Y = \left(1 + \frac{\lambda}{\mu_{y_i}} X \cdot R \right)$$

即为模糊诊断自适应修正数学模型。

（上接第58页）料为聚酯-异氰脲酸三缩水甘油酯（TGIC）粉末涂料，按ASTM B-117的盐雾腐蚀进行测试。测试试样通过测量蚀刻宽度（在涂层表面以45度角刻划后的腐蚀扩展情况）而作比较。在测试中，试样的三边被蜡封，第四边被剖光。得到的结果如表。

从表可以看出，SCA膜与基材的结合效果和防腐效果，其防腐性能达到或优

表 汽车空调系统故障诊断矩阵

| 征兆 i | 故障原因 j | | | | |
|--------|----------|--------|-------|-----------|------|
| | 空气循环量不足 | 冷却水管受阻 | 保险丝熔断 | 发热器热水开关故障 | 风门粘紧 |
| 供暖不足 | 0.60 | 0.35 | 0 | 0.05 | 0 |
| 吹风机不转 | 0.20 | 0 | 0.80 | 0 | 0 |
| 操纵吃力 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.00 |
| 漏水 | 0.20 | 0.16 | 0.12 | 0.52 | 0.15 |

4 汽车空调系统故障诊断实例

某汽车空调系统出现故障有以下4个征兆： x_1 （供暖不足）， x_2 （吹风机不转）， x_3 （操纵吃力）， x_4 （漏水）。

可能由以下5个主要原因引起： y_1 （空气循环量不足）， y_2 （冷却水管受阻）， y_3 （保险丝熔断）， y_4 （发热器热水开关故障）， y_5 （风门粘紧）。

本系统所采用的分级阈值向量为：

$$\mu = [0.65 \quad 0.30 \quad 0.30 \quad 0.32 \quad 0.025]$$

确定每一征兆 x_i 分别对于每个原因 y_j 的隶属度 $\mu_{y_i}(x_i), i=1,2,\dots,5$ 。可得到模糊关系矩阵如表所示。

设某辆汽车某次出现故障征兆有3个： x_1, x_2, x_4 ，其严重程度分别为0.7，0.3，0.6，则此时故障征兆模糊向量：

$$X = [0.70 \quad 0.30 \quad 0 \quad 0.60]$$

这样，通过 $Y = X \cdot R$ 计算故障原因模糊向量：

$$Y = X \cdot R = [0.60 \quad 0.341 \quad 0.31 \quad 0.347 \quad 0.09]$$

将计算结果与阈值向量作比较，得：

$$\begin{aligned} \mu_{y_1} &= 0.60 < \mu_1, \mu_{y_2} &= 0.341 > \mu_2 \\ \mu_{y_3} &= 0.312 < \mu_3, \mu_{y_4} &= 0.347 < \mu_4 \\ \mu_{y_5} &= 0.09 < \mu_5 \end{aligned}$$

即在上述故障征兆中出现的故障原

因为 y_2 ：即以上故障征兆原因是由于冷却水管受阻所造成的。这也和现场的诊断结果一致。

5 结语

本文通过建立模糊故障诊断系统模型，对汽车空调系统故障征兆与引起原因的不确定性进行诊断，准确而迅速地找到了故障原因，从而为汽车空调系统的故障诊断提供了一种新的可行的方法。然而模糊故障诊断的准确性很大程度上依赖于隶属度的确定，而目前许多隶属度的确定方法都带有经验性和主观性。因此，该方法需要在今后长期实践中不断完善和改进，才能更好地提高诊断结果的准确性。

参考文献

- 1 张文修. 模糊数学基础[M]. 西安:西安交通大学出版社, 1984
- 2 朱福喜、汤怡群、傅建明. 人工智能原理[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2002
- 3 陈洁等. 基于模糊理论液压系统故障诊断方法的研究[J]. 机电工程 2003 20(6):67-70
- 4 齐继阳. 基于模糊理论的设备故障方法的研究[J]. 机械与电子 2007 (5):10-13
- 5 王仲生. 智能故障诊断与容错控制[M]. 西安:西北工业大学出版社, 2005
- 6 田松峰、李如翔、戈志华等. 一种模糊诊断的自适应修正[J]. 华北电力大学学报 1998 25(1): 52-55

「编辑/李 鹏」

于磷化膜相应的对比指标。

5 结论

SA作为一种独特结构的硅化合物，架起了无机物与有机物间的桥梁，采用硅烷偶联技术对金属进行表面处理，可在金属上获得具有良好涂装和防蚀效果的转化膜，显著提高金属材料与涂层的附着性及抗腐蚀能力。BTSE和-APS复

配使用可获得效果良好的硅烷膜。但SA单独使用于金属表面无法形成可以利用的转化膜，必须与其它助剂配合使用才能获得良好效果。

参考文献

- 1 W J Van Ooij 硅烷偶联剂在金属上的应用表面技术, 1999, 28(4): 37-40
- 2 株式会社日矿材料. 金属表面处理剂及用它涂覆的金属材料. 中国专利数据库, CN 1380913A

「编辑/李 鹏」