

碳钢表面缓蚀封护膜的制备及耐蚀性能研究

芮书静¹ 邵 帅² 李振兴² 詹予忠^{1*}

(1.郑州大学化工与能源学院,郑州 450001;2.郑州博物馆,郑州 450007)

摘 要 通过硅烷偶联剂 KH560 与苯并三氮唑反应制备了含缓蚀基团的硅烷缓蚀封护剂,采用浸渍法在碳钢表面制备缓蚀封护膜。采用红外光谱表征了合成产物及在碳钢片上的成膜情况。采用极化曲线、电化学阻抗谱、盐雾腐蚀等研究了缓蚀封护膜的耐腐蚀性,并与 KH560 水解封护、磷化缓蚀膜等做比较。结果表明,缓蚀封护膜具有最优的抗腐蚀性能,其腐蚀电流密度最小,膜层腐蚀电阻 R_p 最大,因此,该缓蚀封护剂可用于铁质文物的缓蚀保护。

关键词 缓蚀封护膜,极化曲线,电化学阻抗谱,NaCl 浸泡,盐雾腐蚀

Study on preparation and anticorrosion of silane sealing film on carbon steel

Rui Shujing¹ Shao Shuai² Li Zhenxing² Zhan Yuzhong¹

(1.School of Chemical Engineering and Energy,Zhengzhou University,Zhengzhou 450001;
2.Zhengzhou Museum,Zhengzhou 450007)

Abstract Silane coupling agent containing the group of corrosion resistance was prepared by the reaction of silane coupling agent KH560 with benzotriazole.Silane anticorrosion sealing film was prepared on the surface of carbon steel by dipping method.Infrared spectroscopy was used to characterize the synthetic product and the film on carbon steel.The corrosion resistance of film was tested by using polarization curve,electrochemical impedance and salt spray test.The the corrosion resistance of film was compared with the hydrolysis by KH560 and the phosphating.The results showed that the film had the best corrosion resistance,the corrosion current was the smallest,and the film resistance was the biggest.The film can be used for the protection of iron cultural relics.

Key words anticorrosion sealing film,polarization curve,ac impedance spectroscopy,sodium chloride soaking,salt spray corrosion

在我国出土的金属文物中,铁质文物占有一定的比例。由于铁的化学性质较为活泼,化学稳定性比金、银、铜等金属差,更容易腐蚀生锈,所以保存完好的铁质文物比其他金属文物要少得多。因此,必须采取适当措施延缓其劣化,尽可能延长其文化寿命。

铁质文物的保护主要有清洗、脱氯和封护 3 个步骤,其中清洗和脱氯过程中需加入缓蚀剂降低对文物的腐蚀作用,封护材料中也可加入缓蚀剂。目前普遍应用的表面封护材料主要有石蜡、虫胶片、环氧树脂、聚醋酸乙烯酯等。然而,这些有机高分子封护材料大多存在与铁质文物附着力差、抗老化性能差等缺点,目前主要通过加入硅烷偶联剂、纳米材料

等方法来进行改善处理^[1-2]。其中硅烷表面处理技术具有工艺过程简单、无毒、无污染、适用广泛、成本低的优点^[3-4]。徐溢等^[5]对铁基体表面的硅烷膜进行了红外光谱分析,发现在铁基体表面涂覆的硅烷膜与基体表面并不是单纯的物理吸附,而是化学键合作用,所以可与基体产生较强的吸附作用。

封护材料中添加缓蚀剂可进一步增强防腐性能,缓蚀剂的主要作用是吸附在金属表面,以不同机理抑制金属发生腐蚀反应。Peng 等^[6]在对铜基体保护的研究中,将缓蚀剂加入硅烷偶联剂与正硅酸乙酯水解缩聚后的硅烷封护液中,从而提高了金属表面的防腐性能。本研究主要运用加热回流法,通过将缓蚀剂苯并三氮唑(BTA)与含环氧基团的硅

基金项目:郑州市科技攻关项目(153PKJGG092)

作者简介:芮书静(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为铁质文物保护。

氧烷(3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷, KH560)反应,生成带缓蚀基团的硅氧烷偶联剂。以碳钢试样模拟铁质文物,对硅烷处理技术实施工艺进行改进,期望提高膜层的防腐性能,达到有效保护铁质文物的目的。

1 实验部分

1.1 主要原料

A3 碳钢试片(标准 I 型试片, 50mm×25mm×2mm), 北京精凯达科技有限公司; KH560(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; BTA(分析纯), 郑州派尼化学试剂厂; 盐酸、浓磷酸、浓硝酸均为分析纯, 均来自洛阳昊华化学试剂有限公司; 柠檬酸、NaCl 均为分析纯, 均来自天津市科密欧化学试剂有限公司; 氧化锌、无水乙醇均为分析纯, 均来自天津市风船化学试剂科技有限公司; 去离子水, 实验室自制。

1.2 仪器

傅里叶变换红外光谱仪(WQF-510), 北京瑞利分析仪器; 电化学工作站(CHI660E), 上海辰华仪器有限公司; 盐雾试验箱(HN-60), 佛山市海纳化工有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9075A), 上海齐欣科技有限公司。

1.3 缓蚀封护膜的制备

在装有搅拌器的烧瓶中按一定比例加入 KH560、BTA, 加热回流反应 1h, 合成带缓蚀基团的硅氧烷偶联剂, 再经无水乙醇稀释至 30%(wt, 质量分数, 下同), 得到缓蚀封护溶液。碳钢试片成膜采用浸渍法, 将清洁处理后的试片浸渍于缓蚀封护溶液中 1min; 浸渍后将碳钢试片采用小孔挂片法置于烘箱中加热固化 0.5h, 固化温度为 110℃, 浸渍 3 次; 浸渍后重复加热固化, 采用自然冷却, 制得的试样称为缓蚀封护试样。

作为对比, 水解封护工艺参考文献[7]的封护剂配方, 在 80mL 去离子水中加入乙醇 10mL, 置于磁力搅拌器上搅拌均匀; 缓慢滴入 10mL KH560, 调节溶液 pH=4 左右, 室温水解一定时间后得到预水解溶液。然后采用浸渍法在碳钢试片上涂膜, 涂膜完成后将碳钢试片取出于 150℃ 下固化 1h, 制得的试样称为水解封护试样。

作为对比, 磷化工艺采用文献[8]的磷化配方, 先将 13.9g 氧化锌加入少量的去离子水搅拌成糊状; 然后在不断搅拌下缓慢滴加硝酸 23.5g; 待溶液

稍冷却后, 再滴加入 14.0g 磷酸和 0.96g 柠檬酸; 待固体盐全部溶解后, 补加余量的去离子水, 搅拌均匀; 然后将碳钢试片浸于磷化液中, 磷化温度为 (35±1)℃, 磷化时间为 30min; 磷化处理后的碳钢试片经蒸馏水冲洗, 在室温下晾干, 制得的试样称为磷化试样。

1.4 分析测试

红外光谱(FT-IR)分析采用北京瑞利分析仪器 WQF-510 傅里叶变换红外光谱仪, 合成封护液采用 KBr 压片做空白, 将其涂在溴化钾片上, 在红外灯下挥干溶剂后测试。碳钢试片上成膜采用镜面反射法测试, 未涂膜试样做空白。电化学测试采用上海辰华仪器 CHI660E 电化学工作站, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞极为参比电极, 测试试片作为工作电极, 测试溶液为 3% NaCl 溶液, 测试过程在室温下进行; Tafel 极化曲线测试时电位扫描速率为 1mV/s, 电位扫描范围为开路电位±0.2V; 电化学阻抗测试在开路电位下进行测试, 测试频率为 10⁵~1Hz, 并对所测得的数据利用 Zview 软件进行拟合。盐雾腐蚀实验采用佛山海纳型号为 HN-60 的盐雾实验箱, 参照 GB/T 10125—2012 国家标准进行测试, 温度为 (35±1)℃, 采用 3% NaCl 溶液连续喷雾。NaCl 浸泡实验采用 3% 的 NaCl 溶液浸泡, 定期观察不同处理试样表面的腐蚀情况, 电化学跟踪测试相应的电化学阻抗曲线。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀封护剂合成表征

KH560 可与 BTA 发生开环偶联反应, 生成带缓蚀基团的硅烷偶联剂(如图 1), 经乙醇稀释后配制成 30% 的缓蚀封护剂。图 2 为 KH560、BTA、缓蚀封护剂与缓蚀封护试样碳钢试片成膜的 FT-IR 谱图。由图 2 可知, 缓蚀封护剂在 1255cm⁻¹、910cm⁻¹附近的环氧振动特征峰几乎消失, 在 820cm⁻¹附近的环氧振动特征峰减弱, 表明确实发生了环氧开环反应。对比 BTA 与缓蚀封护试样的 FT-IR 谱图可以看出, 缓蚀封护试样的 N—H(3348cm⁻¹)、C=C(1622cm⁻¹、1595cm⁻¹、1492cm⁻¹、1459cm⁻¹)、C—N(1267cm⁻¹) 和 C—H(740cm⁻¹) 特征吸收峰依然存在, 表明反应后确实生成了带缓蚀基团的硅烷缓蚀封护剂^[9]。对比 KH560 与缓蚀封护试样的 FT-IR 谱图可以看出, 缓蚀封护试样在 3400cm⁻¹附近出现新峰, 说明 Si—

O—CH₃ (2942cm⁻¹、2840cm⁻¹) 水解产生了 Si—OH; 同时在 1100cm⁻¹ 附近出现了 Si—O—Si 键的伸缩振动峰, 表明硅氧烷进一步发生了水解缩合反应, 且水解液中含有少量的硅氧烷齐聚物^[10-11]。从缓蚀封护试样 FT-IR 谱图可以看出, 957cm⁻¹ 附近的 Si—OH 振动特征峰消失, 在 854cm⁻¹ 附近出现一肩峰, 另外在 910cm⁻¹ 附近出现新峰, 表明合成的缓蚀封护剂的确吸附到了金属表面。同时, 在 1066cm⁻¹、1148cm⁻¹ 附近形成了 Si—O—Si 键变形振动吸收分裂峰, 说明缓蚀封护剂在固化时发生了聚合交联反应。

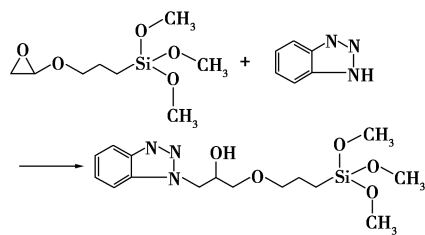


图 1 硅烷偶联剂的合成反应

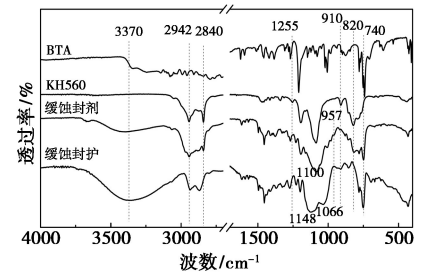


图 2 KH560、BTA、缓蚀封护剂和缓蚀封护试样的 FT-IR 谱图

2.2 极化曲线分析

图 3 为不同处理试样在 3% NaCl 溶液中的极化曲线图, 表 1 为对应图 3 不同处理试样的腐蚀电流密度 [J_{corr} = 腐蚀电流/腐蚀面积 (I_{corr}/S); $S = 3.14 \times 0.2^2 \text{ cm}^2$]。从图 3 可以看出水解封护试样、磷化试样和缓蚀封护试样均有一定的防腐效果。图 3 结合表 1 来看, 空白试样的腐蚀电位 (E_{corr}) 较水解封护试样、磷化试样和缓蚀封护试样低 0.17V 左右; 但是磷化试样与缓蚀封护试样的腐蚀电流密度 (J_{corr}) 小于水解封护 2~3 个数量级, 说明磷化缓蚀剂与缓蚀封护剂的防腐性能要优于水解封护剂。磷化处理虽然对碳钢试样具有明显的缓蚀效果, 腐蚀电流密度达到 $3.72 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 但与缓蚀封护处理效果相比, 其腐蚀电流密度高于缓蚀封护试样 ($5.68 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$) 1 个数量级, 腐蚀电位负移。

由此可见, 缓蚀封护试样的防腐效果相对较好, 这可能是加入缓蚀成分后增大了与碳钢基体表面的键合作用, 致使表面形成的封护膜更加致密, 有效阻止了腐蚀介质和碳钢基体表面的接触, 从而起到良好的防腐效果。

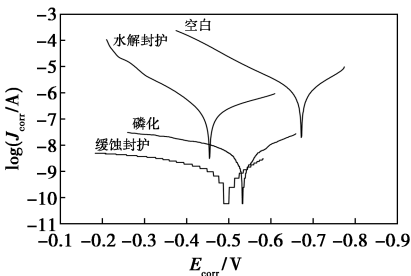


图 3 不同处理试样的极化曲线图

表 1 不同处理试样的腐蚀电流密度

试样	空白	水解封护	磷化	缓蚀封护
$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	7.36×10^{-6}	1.05×10^{-6}	3.72×10^{-8}	5.68×10^{-9}
E_{corr}/V	-0.67	-0.46	-0.54	-0.50

2.3 电化学阻抗谱分析

图 4 是不同处理试样在 3% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱图, 谱图均表现为单一时间常数的压扁半圆容抗。表 2 是由电化学阻抗谱数据拟合计算得到的电化学等效电路参数值, 结合电化学阻抗谱图 (图 3) 可知, 缓蚀封护试样、水解封护试样和磷化试样均有一定的防腐效果, 在腐蚀过程中水解封护试

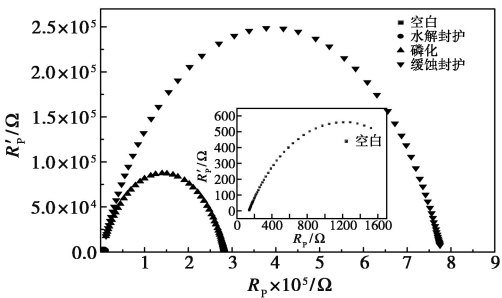


图 4 不同处理试样的电化学阻抗谱图

表 2 不同处理试样的电化学拟合结果

试样	R_s/Ω	CPE-T	CPE-P	R_p/Ω
空白	140.00	8.596×10^{-5}	0.6126	2150.00
水解封护	68.79	4.985×10^{-6}	0.5365	10987.00
磷化	1476.00	3.915×10^{-9}	0.7066	281720.00
缓蚀封护	3313.00	3.152×10^{-9}	0.7271	774940.00

注: R_s 为溶液电阻; CPE-T 为双电层电容; CPE-P 为弥散指数; R_p 为试样的腐蚀电阻。

样的膜层腐蚀电阻值(R_p)达到 $1 \times 10^4 \Omega$, 磷化试样 R_p 达到 $2.8 \times 10^5 \Omega$, 缓蚀封护试样的 R_p 最大, 达到 $7.7 \times 10^5 \Omega$ 以上^[12-13]。说明缓蚀封护剂所形成膜的阻隔作用要比水解液和磷化液所形成膜的阻隔作用要好, 能够有效阻挡电解质溶液的渗透, 防腐性能最优, 与极化曲线所得结果一致。

2.4 NaCl 浸泡实验

将不同条件下合成的试样分别用 3% 的 NaCl 溶液浸泡, 定期观察试样表面的腐蚀情况(表 3), 采用电化学阻抗法进行连续跟踪测试, 图 5 为不同处理试样 R_p 随浸泡时间的变化曲线图。

表 3 不同试样基体表面 NaCl 溶液浸泡实验结果

试样	外观描述
空白	10min 后表面 70% 出现锈蚀点, 0.5h 后变为黄色锈块; 1h 后黄色锈块逐渐变成黄褐色锈迹, 4h 后锈块掩盖碳钢基体表面, 完全腐蚀。
水解封护	2h 后表面开始出现点锈, 3h 后点锈增多, 逐渐形成浅黄色锈迹; 12h 后变成黄褐色点锈, 且分布均匀; 48h 后黄褐色点锈向黄绿色转变并掩盖碳钢基体, 完全腐蚀。
磷化	24h 后试片下部 3mm 处出现锈迹, 48h 后锈迹逐渐加深, 腐蚀面积变大; 10d 后腐蚀面积达到 50%, 溶液中有红褐色锈迹产生, 腐蚀严重。
缓蚀封护	30h 后孔附近 1mm 内逐渐发黄, 10d 后四周边缘 1mm 处逐渐发生锈蚀, 30d 后腐蚀面积不变, 锈迹加深, 涂层中部无腐蚀。

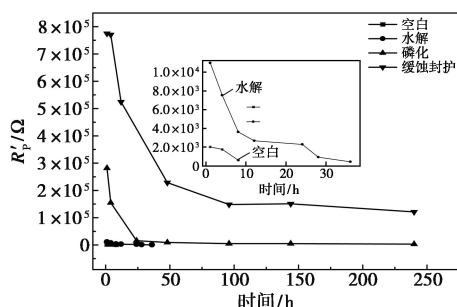


图 5 不同处理试样 R_p 随浸泡时间的变化曲线图

从表 3 可以看出, 空白试样在浸泡 4h 后已严重腐蚀, 水解封护试样在浸泡 24h 后腐蚀程度也较为严重, 表明它们耐 NaCl 溶液浸泡性能较差。磷化试样浸泡 24h 后开始出现点锈, 缓蚀封护试样浸泡 30h 后孔附近开始发生腐蚀。但是在浸泡 10d 后, 磷化试样腐蚀面积达到 50%, 碳钢基体表面破坏较为严重; 而缓蚀封护试样只是周边 1mm 处出现锈蚀现象, 并且随着时间的增加, 腐蚀面积不变, 只是

锈迹有所加深。结合图 5 可以看出, 各个试样随着 NaCl 溶液浸泡时间的增加, 膜层 R_p 逐渐降低。但是缓蚀封护处理试样在浸泡 10d 后 R_p 依然很大, 约是磷化试样的 10 倍, 表明缓蚀封护膜层对电解质溶液的阻隔作用较大, 能够有效阻挡 NaCl 溶液的渗透。

经过 32h 浸泡后, 水解封护试样表面出现许多肉眼可见的锈迹, 涂层 R_p 大幅度降低, 基体界面发生腐蚀, 水解封护膜层几乎失去了阻挡保护作用, 腐蚀反应由初期以电化学反应为控制步骤的阻抗谱很快转变为 Warburg 阻抗的特征, 说明腐蚀反应转变为受扩散过程控制^[14-15]。磷化试样在整个浸泡时间内虽表面发生腐蚀, 但是始终表现为浸泡初期特性, 说明浸泡 10d 后磷化膜层还未完全遭到破坏, 还未受到介质的侵蚀。缓蚀封护试样孔部分及其四周边缘并未产生锈蚀, 其抗腐蚀能力优于磷化处理效果。所以, 涂层防腐性能的优劣顺序依次为缓蚀封护 > 磷化 > 水解封护 > 空白。

2.5 盐雾腐蚀实验

将空白、水解封护、磷化和缓蚀封护的试样, 分别放于盐雾实验箱中进行测试, 定期观察试样表面的变化, 实验结果见表 4。

表 4 不同处理试样表面盐雾腐蚀实验结果

试样	外观描述
空白	2h 后试片表面已经全部锈蚀; 4h 后表面黄色锈迹逐渐转变成黄褐色锈迹, 将基体完全覆盖。
水解封护	2h 后表面出现锈点, 8h 后表面鼓泡, 表面 40% 面积呈黄色锈块; 30h 后腐蚀面积达到 80%, 黄褐色锈块逐渐从试样表面脱落。
磷化	12h 后附近微微发黄, 24h 后逐渐形成黄色锈迹, 孔右部边缘产生 10mm×10mm(长×宽, 下同)黄褐色锈块、孔左部边缘产生 20mm×10mm 黄褐色锈块; 50h 后腐蚀面积达到 40%, 锈迹越来越深。
缓蚀封护	30h 后孔 2mm 附近及片四周 1mm 内开始发生腐蚀, 50h 后腐蚀面积不变, 但片基体表面微微发黄逐渐发生锈蚀。

从表 4 可以看出, 盐雾腐蚀实验后, 空白试样和水解封护试样表面完全被黄褐色锈迹覆盖, 已无法进行极化曲线测试。图 6 为经盐雾腐蚀实验后磷化、缓蚀封护试样的极化曲线图, 表 5 为其对应的腐蚀电流密度。

由盐雾腐蚀实验可知, 空白试样 4h 时已严重腐

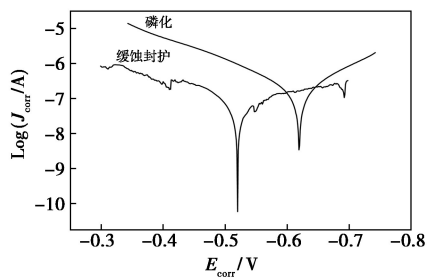


图 6 盐雾腐蚀实验后磷化、缓蚀封护试样的极化曲线图

表 5 盐雾腐蚀实验后磷化、缓蚀封护的腐蚀电流密度

试样	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
磷化	-0.62	1.25×10^{-6}
缓蚀封护	-0.52	5.99×10^{-7}

蚀,水解封护试样 30h 后有锈蚀物脱落,碳钢基体表面腐蚀面积达到 80% 以上。磷化试样与缓蚀封护试样保护效果相对较好,50h 后磷化试样腐蚀面积达到 40% 左右,缓蚀封护试样表面仅出现少量锈蚀,膜层中部无腐蚀。由表 5 可见,经盐雾腐蚀实验后,缓蚀封护试样的腐蚀电流密度依然小于磷化处理,腐蚀电位相对于磷化试样正移,表明其耐腐蚀性能优于磷化处理。盐雾实验结果与 NaCl 溶液浸泡实验结果相吻合。

3 结论

FT-IR 实验结果表明,KH560 与 BTA 的确可以发生环氧开环反应,生成带缓蚀基团的硅烷缓蚀封护剂,可以吸附到金属表面上,且具有一定的防腐效果。

缓蚀封护试样与水解封护试样的防腐效果相比,腐蚀电流密度降低 3 个数量级, R_p 提高了 1 个数量级,耐腐蚀性能大大提高。这可能是由于加入缓蚀剂后合成的缓蚀封护剂增大了与碳钢基体表面的键合作用,从而增加了膜层与碳钢基体的粘结力。

缓蚀封护试样防腐效果与磷化试样相比,腐蚀电流密度降低了 1 个数量级, R_p 提高了近 3 倍,耐 NaCl 溶液浸泡能力增强,能有效阻止腐蚀介质的渗入,进一步提高了对碳钢基体表面的保护作用。

参考文献

- [1] Mathivanan L, Radhakrishna S. Heat-resistant anti-corrosive paint from epoxy-silicone vehicles[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1997, 44(6): 400-406.
- [2] 沈大娟,马立治,潘路,等.铁质文物保护的封护材料[J].涂料工业, 2009, 39(1): 17-19.
- [3] 黄大勇,曹洪新,王忠良,等.新型涂装前处理技术[J].生产现场, 2010, (3): 25-26.
- [4] Child T F, Van Ooij W J. Application of silane technology to prevent corrosion of metals and Improve paint adhesion[J]. Trans IMF, 1999, 77(2): 64-70.
- [5] 徐溢,唐守渊,滕毅,等.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.
- [6] Peng S, Zhao W, Li H, et al. The enhancement of benzotriazole on epoxy functionalized silica sol-gel coating for copper protection[J]. Applied Surface Science, 2013, 276(3): 284-290.
- [7] 王雪明,李爱菊,李国丽,等.金属表面制备 KH-560 硅烷膜涂层的工艺研究[J].中国表面工程, 2004, 17(6): 27-31.
- [8] 马爽,邵帅,陈振耀,等.时间-电位法跟踪磷化过程及温度对磷化成膜的影响[J].材料保护, 2016, 49(12): 8-12, 5.
- [9] 刘巧茹,程国平,朱迎迎,等.苯并三氮唑及其烷基衍生物的合成[J].平顶山学院学报, 2013, 28(5): 66-68.
- [10] Rauter A, Perse L S, Orel B, et al. Ex situ, IR and Raman spectroscopy as a tool for studying the anticorrosion processes in (3-glycidoxypopyl) trimethoxysilane-based sol-gel coatings[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 703(16): 97-107.
- [11] 刘佳,姚光晔.硅烷偶联剂的水解工艺研究[J].中国粉体技术, 2014, 20(4): 60-63.
- [12] 向云刚,崔益顺,谯康全.十六烷基二甲基乙基溴化铵在硫酸介质中对 Q235 钢的缓蚀性能研究[J].腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(1): 77-81.
- [13] 苏小红,孔小东,陈德斌.硅酸钠对 5083 铝合金点蚀性能的影响研究[J].全面腐蚀控制, 2010, 24(10): 41-44.
- [14] 许淳淳,于凯,于森.铁质文物复合封护剂防蚀性能研究[J].腐蚀与防护, 2004, (6): 231-233, 241.
- [15] 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].济南:山东大学, 2005: 74-75.

收稿日期: 2017-11-07