

热镀锌钢硅烷-壳聚糖转化膜的制备及其性能

杨兴亮¹, 田飘飘², 徐丽萍², 赵云龙¹, 张千峰^{1,2}

(1. 马鞍山钢铁股份有限公司技术中心, 安徽 马鞍山 243000;

2. 安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山 243002)

[摘要] 为了提高壳聚糖转化膜的耐蚀性, 以硅烷 KH563 与壳聚糖作为主成膜物质, 添加正硅酸四乙酯、纳米二氧化硅和三甲基氯硅烷作辅成膜物质, 在镀锌钢表面转化成膜。采用电化学工作站分析转化膜的电化学性能, 采用扫描电镜及原子力显微镜观察转化膜形貌, 并与单一的硅烷 KH563 转化膜和壳聚糖转化膜进行性能比较。结果表明: 硅烷-壳聚糖转化膜的抗腐蚀性能优于单一转化膜; KH563 与壳聚糖复合后, 提高了转化膜的表面粗糙度, 使其耐腐蚀性和疏水性有所提升。

[关键词] 镀锌板; 硅烷; 壳聚糖; 耐蚀性; 转化膜

[中图分类号] TG174.46

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-1560(2015)11-0060-03

DOI:10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2015.11.017

0 前言

对金属材料进行有机硅烷钝化, 膜层附着力好、耐蚀性优。壳聚糖作为一种天然无毒、可降解的高分子聚合物, 含有大量的氨基、羟基等亲水性基团, 具有优异的吸附性、成膜性、生物相容性、抗菌性。然而单一组分壳聚糖作为成膜物质时, 所得膜的力学性能差, 脆性大, 限制了其应用范围, 与无机盐及硅烷等复合使用, 能克服上述缺点^[1,2], 目前已在复合材料领域广泛应用, 但鲜见将其用于金属表面防腐蚀成膜的报道。本工作结合高分子物质壳聚糖和硅烷 KH563 的优势, 以二者为主成膜物质, 以正硅酸四乙酯增加转化膜的附着力^[3,4], 添加碱性硅溶胶控制转化膜的表面粗糙度^[5-7], 添加三甲基氯硅烷提高转化膜的疏水性, 在热镀锌板表面制备了壳聚糖-硅烷疏水性转化膜, 并与单一成膜物质分别为壳聚糖和硅烷 KH563 所得的转化膜进行性能比较。

1 试验

1.1 基材前处理

基材为 DX51D + Z275 热镀锌板, 尺寸为 20.0 mm × 60.0 mm × 0.5 mm, 锌镀层厚度为 40 g/m²。对镀

锌钢板在丙酮中超声 15 min, 自来水冲洗, 用热风吹干; 采用由 1% (质量分数, 下同) NaOH + 3% Na₂SiO₃ 组成的碱浴清洗, 自来水冲洗, 蒸馏水冲洗, 吹干。

1.2 转化膜的制备

(1) 壳聚糖钝化液 1.0% 壳聚糖 2.5% 正硅酸四乙酯 5.0% 纳米二氧化硅和少量三甲基氯硅烷。

(2) 硅烷钝化液 仅将 1.0% 壳聚糖换为 5.0% 硅烷 KH563, 其他同(1)。

(3) 硅烷-壳聚糖复合钝化液 向在壳聚糖钝化液中添加 5.0% 硅烷 KH563。

配制钝化剂液时, 将壳聚糖或(和)硅烷 KH563 在室温下搅拌反应 24 h, 加入正硅酸四乙酯, 搅拌至无油状物时, 加入纳米二氧化硅搅拌均匀。

将 DX51D + Z275 镀锌钢板分别浸入 3 种钝化液中 60 s 后取出, 即制得转化膜。

1.3 测试表征

(1) 表面形貌 采用 ZESSEVO18 型扫描电镜 (SEM) 及其自带的能谱仪 (EDS) 观察转化膜的表面形貌并分析其成分; 采用 CSPM4000 型原子力显微镜 (AFM) 分析转化膜表面的三维形貌。

(2) 电化学性能 测试设备为 CHI660D 电化学工作站, 辅助电极为铂网, 面积为 1 cm², 参比电极为饱和甘汞电极, 转化膜试样经 5.0% NaCl 室温浸泡 0 ~ 72 h 后为工作电极, 测试面积为 1 cm²; 测试介质为 pH = 7 的 5.0% NaCl, 测试温度为室温, 交流阻抗 (EIS) 谱测试频率为 1.0 × (10⁻² ~ 10⁵) Hz, 采用 ZsimpWin 软件对

[收稿日期] 2015-06-30

[基金项目] 科技部 863 计划新材料研究专题项目 (2009 AA03Z529) 资助

[通信作者] 张千峰 (1966-) 教授, 博导, 研究方向为应用材料化学, E-mail: zhangqf@ahut.edu.cn

数据进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 电化学性能

图1为3种转化膜在5.0% NaCl 溶液中浸泡0~72 h后的EIS谱。从图1可以看出:硅烷转化膜的阻抗模值最小,在高频段相角值最低;硅烷-壳聚糖转化膜的阻抗模值、相角值均远远高于硅烷转化膜;壳聚糖转化膜在高频段的相角值高于硅烷-壳聚糖转化膜。以上结果表明,硅烷转化膜的耐蚀性最差。

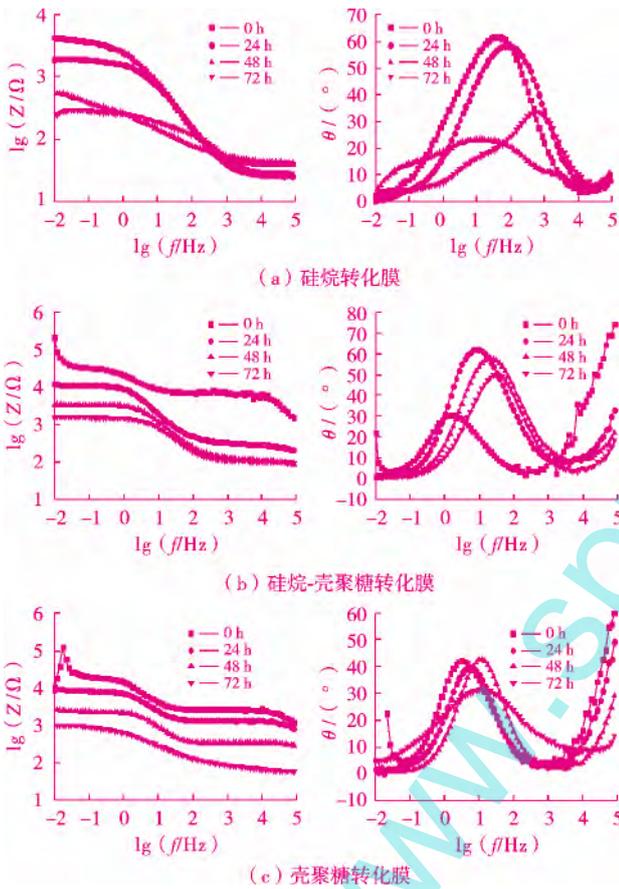


图1 3种转化膜在5.0% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的EIS谱

采用 $R\{Q[R(QR)]\}$ 或 $R\{C[R(QR)]\}$ 等效电路模型对EIS谱结果进行拟合,膜层电阻值 R_c 、电荷转移电阻值 R_t 、0.01 Hz 处的阻抗模值 Z 和腐蚀电流 J_{corr} 见图2。从图2可看到:盐水浸泡初期,硅烷-壳聚糖转化膜的 R_c 最大,硅烷转化膜和壳聚糖转化膜的相对较小;硅烷-壳聚糖转化膜的 R_t 及 Z 最大,并且在不同浸泡时间下的腐蚀电流密度最小。这可能是由于硅烷转化膜耐蚀性不强,而壳聚糖转化膜因膜层附着力降低而导致耐蚀性下降。

3种转化膜及镀锌板浸泡不同时间下的宏观形貌

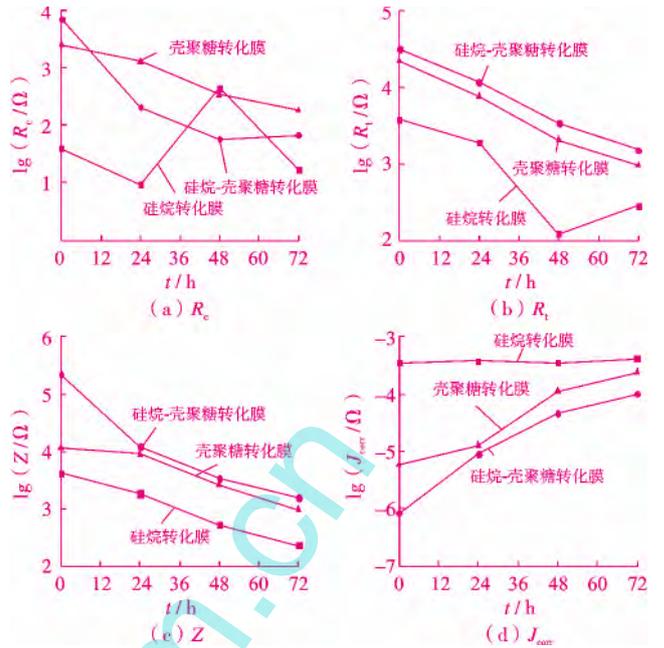


图2 3种转化膜在不同浸泡时间下的 R_c 、 R_t 、 Z 、 J_{corr}

显示:浸泡24 h后,硅烷转化膜表面出现了明显的腐蚀区域,且面积较大,而另外2种转化膜均没有出现此现象;经浸泡48 h后,壳聚糖转化膜表现出现了“起皮”或“脱落”现象,而另外2种转化膜的不明显。综合考虑耐蚀性和附着力,硅烷-壳聚糖转化膜具有明显的优势。

2.2 AFM 形貌

图3为3种转化膜的AFM形貌。从图3可知:硅烷转化膜、硅烷-壳聚糖转化膜、壳聚糖转化膜的粗糙度 R_a 值依次为49.22、73.30、65.95 nm;硅烷转化膜表面相对平坦;硅烷-壳聚糖转化膜表面的“小山-沟壑”形貌最明显,平均 R_a 值也最大;壳聚糖转化膜“小山”分布相对均匀,但“小山”高度不一致,中间高两边低,表面不均匀,与硅烷的复合提高了转化膜表面的粗糙度,从而在一定程度上提高了转化膜的疏水性能。

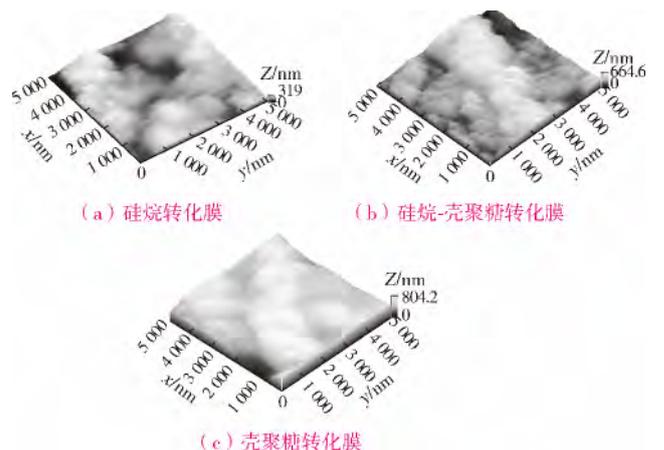


图3 3种转化膜的AFM形貌

2.3 耐蚀性能

图4为3种转化膜浸泡0,72 h时的SEM形貌及EDS谱。

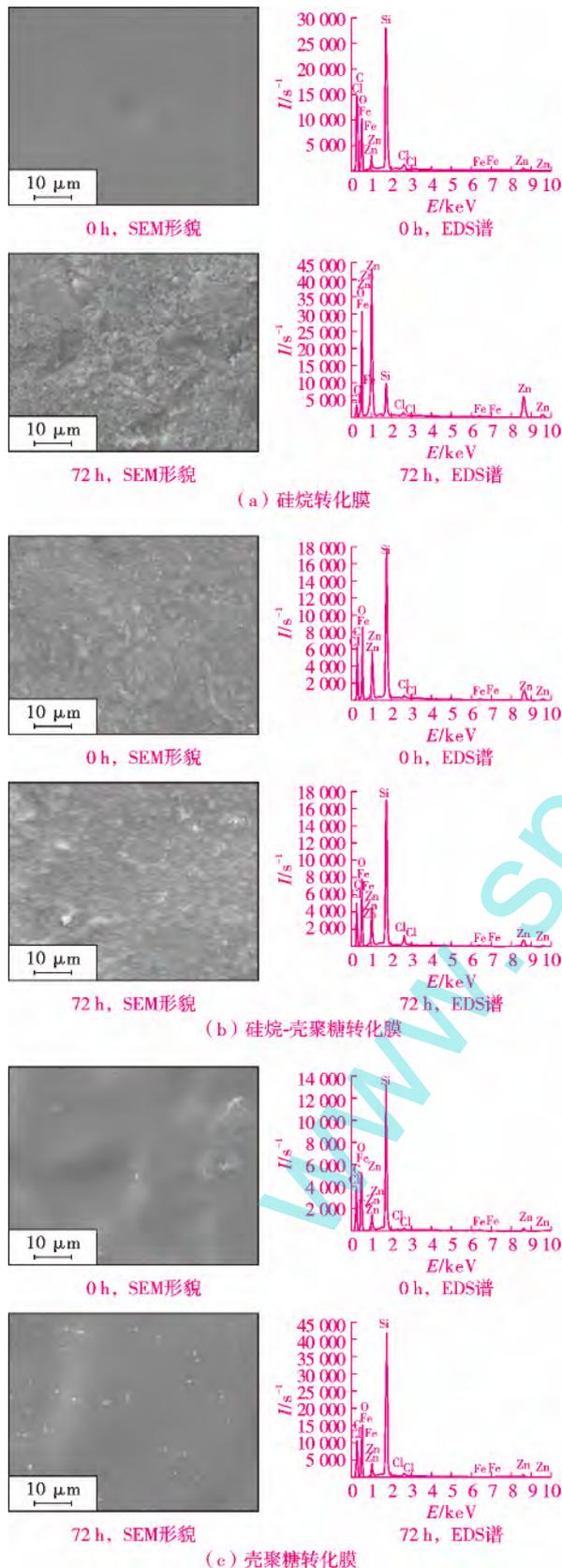


图4 3种转化膜在浸泡0,72 h时的SEM形貌及EDS谱

由图4可以看出:硅烷转化膜在5% NaCl溶液中浸泡72 h后膜层受损严重,表面出现了裂缝和大面积的网状孔及“沟壑”,其表面元素中锌的含量大幅增加,硅元素含量大幅降低,说明了硅烷转化膜层几乎完全被破坏,失去了保护作用;硅烷-壳聚糖转化膜表面较粗糙,这与AFM形貌相符,且浸泡前后并没有明显差别,浸泡72 h后转化膜表面氯、铁、锌元素含量有所增加,但增加得不多,与硅烷转化膜相比,硅烷-壳聚糖转化膜的耐腐蚀性能和附着力大大提高;壳聚糖转化膜在浸泡72 h后表面出现了很多白点,转化膜表面氯离子含量较浸泡前明显增高,说明转化膜表面出现的“白点”有可能是被盐水大量侵蚀的结果。

3 结论

(1) 与硅烷-壳聚糖转化膜和壳聚糖转化膜相比,硅烷转化膜耐腐蚀性能非常差。

(2) 硅烷和壳聚糖的复合作用提高了转化膜的耐腐蚀性能,增加了表面粗糙度,从而在一定程度上提高了转化膜的疏水性能。

[参考文献]

- [1] 张显策,张顺花,李慧艳. 壳聚糖/纳米TiO₂复合膜的制备及其性能分析[J]. 浙江理工大学学报,2007,24(6): 621~624.
- [2] 丁明惠,盖登宇,王高升. 聚乙二醇改性壳聚糖薄膜结构与性质的研究[J]. 化学工程师,2007,143(8): 16~18.
- [3] Metroke T L, Kachurina O, Knobbe E T. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of amine and super acid-cured hybrid organic-inorganic thin films on 2024-T3 aluminum alloy [J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 44(4): 185~199.
- [4] Metroke T L, Kachurina O, Knobbe E T. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO-TEOS Ormosil coatings coatings for aluminum alloy corrosion inhibition [J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 44(4): 295~305.
- [5] 侯和峰. 溶胶凝胶法制备透明超疏水纳米二氧化硅薄膜的研究[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2007: 30~32.
- [6] 郭志光,周峰,刘维民. 溶胶凝胶法制备仿生超疏水性薄膜[J]. 化学学报,2006,64(8): 761~766.
- [7] 田辉. 超疏水碳/二氧化硅纳米复合薄膜的制备与显微结构的研究[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2009: 21~24.

[编校: 严 灿]