

表面处理膜层憎水处理后的耐腐蚀性能

朱立群¹ 吴俊¹ 刘亚君¹ 廖学军²

(1. 北京航空航天大学材料学院应用化学系 北京 100083; 2. 成都飞机工业集团公司 成都 610092)

摘要 研究了对表面处理过的各种零件表面进行 BH-102 憎水剂处理后的耐腐蚀等,结果表明,在镀层或转化膜层表面经过憎水处理后形成一种透明硅氧化合物薄膜层,有优良的憎水性,可以大幅度提高零件的耐腐蚀性能。

关键词 膜层 憎水处理 耐腐蚀性

中图分类号 TG174.2 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)05-0302-03

CORROSION RESISTANCE OF SURFACE FILMS AFTER HYDROPHOBE TREATMENT

ZHU Liqun¹, WU Jun¹, LIU Yajun¹, LIAO Xuejun²

(1. Department of Chemistry applications of Institute of Materials, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083;
2. Chengdu Aircraft Industry Company, Chengdu 610092)

ABSTRACT The abilities of corrosion resistance of many kinds of accessories after different surface disposed and dealed with the BH-102 hydrophobe agent had been studied. The results showed that a thin and lucid film of compound of silicon and oxygen was on the surface after the plating films or the trasforming films were dealed. From the experimental results, it is knowed that this kind of film had a good hydrophobicity, and enhanced the corrosion resistance of the accersories greatly.

KEY WORDS film, disposed of hydrophobing, corrosion resistance

为防止金属零件腐蚀,通常在一些零件表面进行处理(如电镀层、转化膜层等),但是有些膜层存在着孔隙等缺陷,环境中的水分子会沿着孔隙扩散到基体而引起材料腐蚀。因此,通常对表面处理过的零件采取钝化或封闭处理^[1,2]、或憎水处理(或称疏水处理)^[3]的办法来提高零件的耐腐蚀性。由于零件表面生成的一层薄薄的憎水膜具有强烈的斥水性,这样腐蚀环境中的水分子就不容易对零件构成腐蚀微电池的威胁;而且这一薄层覆盖在镀层或转化膜层的上面,同样起到了机械屏蔽的作用而提高了对零件的保护性能。目前我国对这方面的研究还不多,只有在玻璃上有憎水剂方面的研究^[4,5]。本文使用试验研究的 BH-102 憎水剂,对钢铁零件的磷化膜层、化学镀镍层、Cu 及 Cu 合金化学钝化膜层、Al 合金阳极氧化膜层等表面进行憎水处理试验。

1 实验方法

1.1 憎水处理溶液组成与工艺条件

BH-102 憎水剂是一种含氢的硅氧烷和其它物质聚合形成的液体,外观为透明的黄色,在 20

时的运动粘度为 cSt30-90,水析出物的 pH 值为 6~8,活性氢的质量含量为 1.3%~1.42%。

表 1 是憎水处理溶液的组成与工艺条件,可以看出,表面处理膜层比较粗糙的零件(如喷砂表面)则需要憎水剂的浓度比较高。这是因为粗糙的表面其真实表面积比较大,表面的微观缺陷也多,如果憎水剂的浓度低的话,憎水处理后在零件表面形成的

Table 1 Component of the BH hydrophobing solution

配方	1	2	3
溶液组成			
BH-102 憎水剂, vol %	3~5	5~7	8~10
BH 固化剂, vol %	2	1~3	2~3
汽油, vol %	93~95	90~94	87~90
温度,	15~30	15~30	15~30
浸渍、喷洒、刷涂时间, min	5	5	5
适合零件	表面粗糙度 < 1.25 μm, 镀锌、镀锡、镀铬、磷化化学镀镍的钢	渗碳和渗氮表面的耐蚀钢(不锈钢)	形状复杂和喷砂表面

注:可以使用航空洗涤汽油或航空汽油。

收到初稿:2001-06-07;收到修改稿:2001-09-15

作者简介:朱立群,男,1955年生,工学博士,教授

Tel:010-82317113 E-mail:lq.zhu@263.net

憎水膜层就会更薄或不完整,需要说明的是在使用 BH-102 憎水溶液时,最好加入 1%~3% 的 BH 固化剂,可以使得零件表面憎水膜层聚合固化的更完全,对提高零件表面的耐腐蚀性更有利。

1.2 憎水处理工艺流程

憎水处理的工艺流程为:零件表面处理(如镀、磷化等)吹干憎水处理聚合硬化性能检验。憎水处理是将经过表面处理过的零件放入憎水剂溶液中(或者将憎水剂溶液喷洒在零件表面),待一定时间(5 min)取出。

聚合硬化工艺为:将憎水处理过的零件在空气中晾干 30 min~60 min,在表面没有湿痕憎水剂的情况下,置入烘箱内,80~130 保温 60 min~120 min,取出在空气中自然冷却。

性能检验采用日立-530 扫描电镜及能谱仪对憎水处理后的表面进行形貌及成分测定。钢铁磷化膜层憎水处理后的耐腐蚀性检查是在 3% 的氯化钠溶液中浸渍,观察表面出现腐蚀点的时间;并按 GB6458-86 标准进行盐雾腐蚀试验和硫酸铜点滴试验。对铜合金钝化膜层是采用耐 50% 的硝酸溶液(观察气泡产生的时间)。其它膜层也是采取了相应的试验方法并进行憎水处理前后的性能对比,同时与进口的憎水剂进行了对比试验。

2 结果与讨论

2.1 憎水处理后膜层的憎水效果

经过憎水处理的零件在表面形成非常薄的憎水膜。将水滴在试样表面上,水形成水珠,倾斜试样后,水珠自动流下,并且试样表面不留水痕,这表明憎水处理后的效果比较好。本实验中,在钢铁磷化、不锈

钢钝化、化学镀镍等表面经过憎水处理后,获得的憎水膜层都具有很好的憎水性能。实际上在试验中我们发现有一些硅油(如甲基硅油等)也具有憎水效果,但对其耐腐蚀性的提高不多。

2.2 憎水处理膜层的成分

从表面处理试样经过憎水处理前后的表面成分分析看出不同的表面处理膜层经过憎水处理后,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,并且根据零件表面处理的种类不同而含量也不同。比较粗糙的磷化处理表面上的含 Si 量都在 12 mass% 以上,而且进口憎水剂处理过的和 BH 憎水剂处理过的结果是比较接近的,说明 BH 憎水剂形成的憎水膜层成分和进口憎水剂的差别不大。而表面比较光滑平整的化学镀镍层和铝阳极氧化膜层的憎水膜层,其表面含 Si 量在 4%~5% (mass) 左右。

2.3 憎水处理膜层的膜重与表面形貌

对钢铁磷化、化学镀镍、Al 合金阳极氧化、Cu 合金化学钝化等试样经过憎水处理后进行增重称量。一般情况下憎水处理膜层的重量在 $1.5 \text{ g/cm}^2 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ 范围内,表明膜层比较薄。由于膜层透明,肉眼观察表面几乎感觉不到有膜层存在。但一接触到水,立刻形成水珠,而且耐腐蚀时间明显延长。即使是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 1)。

2.4 憎水处理膜层的耐腐蚀性

通过比较零件在憎水处理前和憎水处理后的膜层耐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。膜层憎水处理后表面耐硫酸铜点滴时间越长,说明其耐腐蚀性越好。表 2

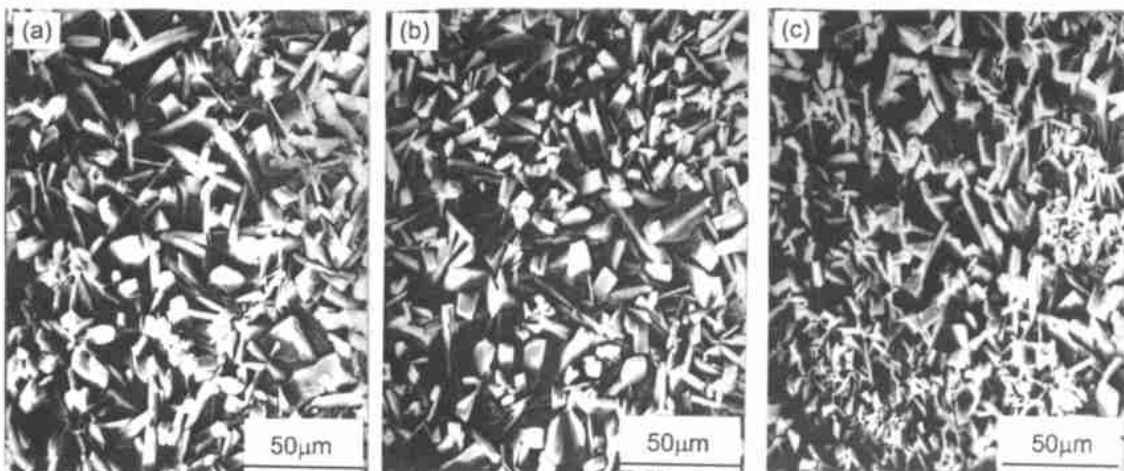


Fig. 1 Surface morphology of phosphating samples after disposed with hydrophobed solution or not a. disposed with BH-102 solution, b. disposed with imported solution, c. disposed without hydrophobed solution

Table 2 Time of resistance to CuSO_4 drop of different phosphating coatings after hydrophobed (min)

磷化工艺	中温磷化		高温磷化	
	厚膜	薄膜	厚膜	薄膜
磷化	3~6	0.5~2	3~6	0.5~2
磷化+进口憎水剂(5vol%)	15~45	5~22	16~45	5~20
磷化+进口憎水剂(10vol%)	25~85	6~29	23~70	7~25
磷化+BH-102(8vol%)	15~50	6~24	12~47	6~22
磷化+BH-102(10vol%)	25~85	7~28	21~82	6~26
磷化+甲基含氢硅油(10vol%)	4~9	3~6	4~10	2.5~6

Table 3 Results of phosphating coating after hydrophobed and placed in the corrosion condition of salt fog

磷化工艺	中温磷化		高温磷化	
	厚膜	薄膜	厚膜	薄膜
磷化	3~6	1.5~3	3~6	1.5~3
磷化+进口憎水剂(5 vol%)	7~8	4~6	7~8	4~6
磷化+进口憎水剂(10 vol%)	11~13	5~8	10~13	5~9
磷化+BH-102(8 vol%)	7~9	3~5	6~8	3~5
磷化+BH-102(10 vol%)	8~10	4~6	7~10	4~6

Table 4 Result of corrosion experiment of electroless nickel plating and anode oxidation coating on Al alloy after hydrophobed

表面处理后的耐蚀点滴时间	化学镀镍耐浓硝酸 sec	铝合金阳极氧化膜耐重铬酸钾, min	铜合金化学钝化膜耐硝酸(50%), sec	
			(厚膜)	(薄膜)
不经憎水处理	40~55	20~25	18~30	6~12
膜层+进口憎水剂(5vol%)	110~120	110~125	120~150	50~70
膜层+BH-102(8vol%)	90~110	90~115	120~140	40~65
膜层+BH-102(10vol%)			120~150	40~70

是两种不同的磷化工艺(中温磷化、高温磷化)获得的磷化膜层上进行憎水处理后耐硫酸铜点滴时间。磷化膜层本身的不均匀性,本身膜层的致密程度,都会影响到憎水处理后耐硫酸铜点滴时间,由此造成试验数据的分散。但是,仍然可以看出:磷化膜层经过憎水处理后可以大幅度提高其耐腐蚀性;磷化膜层越厚,则憎水处理后的耐腐蚀性也越好,憎水剂浓度提高是可以提高憎水膜层的耐腐蚀性的但并不是按比例;甲基含氢硅油尽管也有一定的憎水性能,但耐硫酸铜点滴时间明显要低于进口和BH-102憎水剂。憎水处理试样在3%的氯化钠溶液浸渍试验的结果可以看出,不管是进口的憎水剂,还是BH-102憎水剂进行憎水处理后表面的耐腐蚀性都得到大幅度的提高,48h都没有出现腐蚀点。

表3是钢铁磷化膜层经过憎水处理后的盐雾试验结果。由表3结果可见,经过憎水处理后的零件,均可以提高其耐盐雾腐蚀时间。其中进口的憎水处

理过的试样比BH-102憎水处理过的试样耐盐雾腐蚀时间要稍微低些。

2.5 其它材料的憎水处理膜层的耐腐蚀性

表4是Cu及Cu合金经过化学钝化后的膜层、化学镀镍层和Al合金阳极氧化膜层憎水处理后耐浓硝酸溶液和耐重铬酸钾溶液点滴试验结果。按照标准对Cu合金零件表面的化学钝化膜层将50%的硝酸溶液点滴在试样表面上,观察气泡产生的时间,大于6sec~8sec为合格。从表中的数据看出,经过憎水处理后的Cu合金钝化表面其耐腐蚀性也是得到很大提高(由20sec提高到120sec)。采用耐浓硝酸溶液点滴在经过憎水处理的化学镀镍表面,观察硝酸溶液使得膜层表面发生变色的时间。普通化学镀镍层发生变色时间为40sec~55sec,而经过憎水处理后,表面发生变色时间达到110sec~120sec。说明憎水处理提高了化学镀镍层的耐腐蚀性。同样憎水处理可以大幅度提高Al合金阳极氧化膜层的耐腐蚀性。

2.6 生产现场憎水处理试验

如前所述,BH-102憎水剂具有和进口憎水剂性能相当的憎水效果和提高零件的耐腐蚀性能。同样在3个工厂对经过磷化、镀镍、Al合金阳极氧化处理的实际零件进行憎水处理并进行耐腐蚀性(盐水浸渍、潮湿、盐雾)试验,仍然是表明BH-102憎水剂基本和进口憎水剂的试验结果相当,达到了提高钢铁零件磷化膜层憎水处理后耐腐蚀性和憎水的目的。

3 结论

- 1 用BH-102憎水剂获得的憎水膜层主要成分是硅氧化物;膜层透明,膜层质量约为 $1.5\text{ g/m}^2 \sim 2\text{ g/m}^2$ 。
- 2 本试验结果表明,使用BH憎水剂对试样憎水处理后表面具有良好的憎水性能和耐腐蚀性。
- 3 对化学镀镍层、Cu合金钝化膜层、Al合金阳极氧化膜层等进行憎水处理后,可以提高其耐腐蚀性,BH-102憎水剂和进口憎水剂的效果基本相当。

参考文献:

- [1] 朱立群,吴俊.材料工程,2000,增刊:93
- [2] 胡传析.表面处理技术手册.北京:北京工业大学出版社,1997.45
- [3] 张允诚,胡如南,向荣.电镀手册(第2版).北京:国防工业出版社,1997.89
- [4] 王利亚.江苏化工,1998,(3):26
- [5] 谢全彪.孝感学院学报,2000,(4):20