

BH 新型憎水剂及其憎水膜层 “三防腐蚀”性能研究

朱立群, 李卫平, 吴俊

(北京航空航天大学 材料学院, 北京 100083)

摘要: 研究了BH系列(BH-102和BH-103)憎水剂的合成工艺、技术指标、憎水处理成膜工艺以及憎水膜层的憎水效果和耐腐蚀性能。结果表明, BH系列憎水剂的憎水效果良好, 在零件表面形成的憎水膜层能达到 105° 以上的憎水角; 同时经BH系列憎水剂处理后的钢铁磷化表面的耐腐蚀性能得到明显改善, 具有优良的“三防腐蚀”性能, 其中含有复配缓蚀剂的BH-103憎水膜层的耐腐蚀性更优于添加单一缓蚀剂的BH-102憎水膜层。

关键词: BH 憎水剂; 憎水膜层; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2004)06-0050-06

憎水剂是一种涂覆于材料表面后能够产生憎水效果的液态材料, 随着科学技术的发展和社会的进步, 憎水剂受到了广泛关注, 在建筑、军工、汽车等行业得到了很好的应用。用于军工和汽车等工业的憎水剂主要是有机硅系列的化合物, 如甲基硅油、乙基硅油、乙基含氢硅油等^[1-3]。近年来, 在某些行业希望一些经过电镀、化学镀、磷化、钝化、氧化等表面处理的钢铁、铝合金、铜合金零件, 通过在其表面膜层上进行憎水剂处理再获得一层薄的、透明的、具有良好憎水效果的致密膜层, 从而进一步提高金属零件表面膜层的耐腐蚀性能。乙基含氢硅油憎水剂进行憎水处理可以获得比较好的憎水效果和耐腐蚀性能。但是在合成乙基含氢硅油过程中存在工艺复杂、产率低、成本高、污染环境、危险性大等问题, 因此有必要研究在憎水和防腐蚀性能方面能够代替甚至超过乙基含氢硅油憎水剂效果的新型憎水剂。同时要求新型憎水剂具有合成工艺简便、产率高、不污染环境、成本低等优点, 并且使用这种新型憎水剂在金属零件膜层表面进行憎水处理后, 获得的憎水膜层能够达到 100° 以上憎水角, 耐腐蚀性能或者“三防”腐蚀性能可达到甚至超过进口憎水剂的水平。

憎水剂最重要的考核指标是通过对金属零件表面进行憎水处理后, 表面获得的憎水膜层除了具有良好的憎水性能之外, 还需要能够提高材料的“三防”腐蚀性能。常用的甲基含氢硅油处理过的零件

虽然能够获得很好的憎水性能, 但是对零件的耐腐蚀性没有提高, 达不到工业使用要求。本研究通过以有机硅氧烷为憎水剂合成的基础材料^[4], 引入对于金属表面具有缓蚀作用的缓蚀剂H等成分, 成功合成出可以应用于工厂产品零件的BH系列憎水剂(BH-102, BH-103), 对经过这种憎水剂处理过的零件进行的耐腐蚀性能和憎水性能的测定以及多个工厂的实际应用, 表明BH系列憎水剂在零件表面形成的憎水膜层既具有 100° 以上的憎水性能又具有良好的耐腐蚀性能。

1 实验方法

1.1 试样及表面预处理工艺

试验采用的试样为普通45[#]碳钢试样, 尺寸为48mm×48mm×1mm。

钢磷化处理工艺流程为: 砂纸打磨→稀硫酸活化→磷化处理→吹干。其中磷化处理的溶液成分和工艺规范为磷酸二氢锌[Zn(H₂PO₄)₂·2H₂O] 30~40g/L, 硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O] 80~100g/L, 游离酸度(点) 5~7.5, 总酸度(点) 60~80, 温度 60~70℃, 时间 30min。

化学镀镍工艺流程为: 除油→酸洗→化学镀镍→吹干, 其中化学镀镍溶液成分和工艺规范为^[5]: 硫酸镍(NiSO₄·6H₂O) 20~30g/L, 次亚磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O) 20~30g/L, 醋酸钠(NaC₂H₃O₂) 20~30g/L, 乳酸(C₃H₆O₃) 80wt% 10~20mL/L, 添加剂若干, 温度 85~95℃, 时间 90min。

1.2 BH 系列憎水剂合成过程

首先将有机硅氧烷在催化剂的作用下进行预处理,然后缓慢滴入预处理好的有机酸类缓蚀剂 H,在一定温度下反应 120min,再滴入适当量的催化剂,继续反应 60min,即可得到 BH-102 憎水剂。相同工艺条件下,使用另一种复配的缓蚀剂则可得 BH-103 憎水剂。

1.3 BH 憎水处理试样及憎水处理工艺

表 1 中列出了 BH 系列(BH-102, BH-103) 憎水处理溶液的组成及成膜工艺条件。在 BH 憎水剂成膜处理过程中添加一种 BH 固化剂,可以加快零件表面憎水膜层的固化和提高膜层的耐腐蚀性能。零件经过憎水处理后,在空气中晾干 45~60min,放入烘箱内在 120~130℃保温 90~120min,然后取出在空气中自然冷却,即可形成 BH 憎水膜层。

表 1 BH 系列憎水处理的溶液组成与工艺条件
Table 1 BH hydrophobing solution composition and treatment conditions

Treatment condition	Method 1	Method 2
BH hydrophobic agent/ vol%	3~ 7	7~ 10
BH solidifying agent/ vol%	1~ 2	1~ 2
Gasolene/ vol%	91~ 96	88~ 92
Temperature/ °C	15~ 30	15~ 30
Time(dipping, spraying or brushing)/ min	5	5

1.4 憎水角的测定方法

在憎水处理后的试样表面上用 10mL 注射器滴一滴蒸馏水,利用 50mm 读数显微镜(JXD-2 型)测量出液滴高度 h 和液固相接触的长度 r ,再根据 $\text{tg}\theta = \frac{4rh}{r^2 - 4h^2}$ 计算出憎水角 θ 。

1.5 腐蚀试验方法

1.5.1 憎水膜层耐硫酸铜点滴时间的测定方法

按照我国行标 HB 5063—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(硫酸铜 41g/L,氯化钠 33g/L,0.1N 盐酸 13mL/L)配制硫酸铜溶液。在磷化膜层本身及憎水处理后的憎水膜层上进行硫酸铜溶液点滴实验。

1.5.2 在 3wt% 的 NaCl 溶液中的浸渍试验

按照一般钢铁磷化膜层憎水处理后的耐腐蚀性的检查方法和要求进行 3wt% 的 NaCl 溶液浸渍试验,即将经磷化处理以及磷化+憎水处理后的试样置入 3wt% 的 NaCl 溶液中浸渍,观察表面出现腐蚀

点的时间,表面出现腐蚀点的时间大于 6h 表明试样表面防护性能合格。

1.5.3 合成海水中浸渍试验

实验所用合成海水的组成列于表 2,将经磷化处理以及磷化+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。

表 2 合成海水溶液组分

Table 2 Composition of the synthetic seawater

Composition	Concentration/ g·L ⁻¹
NaCl	26.5
NaBr	0.28
MgCl ₂	2.4
MgSO ₄	3.3
KCl	0.73
CaCl ₂	1
NaHCO ₃	0.2

1.5.4 “三防”性能检测方法

中性盐雾试验方法 采用 FDY/L-03 型盐雾腐蚀试验箱,喷雾箱内的温度控制在(35±2)℃,盐雾沉积量为 1~2mL/(80cm²·h),采取连续喷雾的方式,以试样刚开始出现蚀点的时间(h)表示其耐中性盐雾性能。

湿热环境腐蚀试验 按国标 GB/T 2361—92 进行,所用湿热箱为 SY-25。在温度(49±1)℃,相对湿度 95% 以上的条件下采用恒温恒湿的湿热试验方法进行试验。

霉菌试验方法 试验依据 GJB150.10—86《军用设备环境试验方法》标准进行。实验设备:MB-100 霉菌试验箱。菌种名称:黑曲霉、黄曲霉、杂色曲霉、绳状青霉、球毛壳霉。试验后,按 GJB150.10—86《军用设备环境试验方法》标准对样品外表面长霉等级进行评定。

2 结果与讨论

2.1 BH 憎水剂技术指标及其结构组成

表 3 列出了 20℃ 时 13641, BH-102, BH-103 三种憎水剂的技术指标(其中 13641 为某进口憎水剂),可以看到 BH-103 的运动粘度小于 BH-102 和 13641 憎水剂,表明 BH-103 憎水剂在相同的温度下较其他两种憎水剂更易流动。

表3 憎水剂的性能指标

Table 3 The properties of the hydrophobic agents

Property	BH-103	BH-102	136-41
Appearance	Transparent brown yellow liquid	Transparent yellow liquid	Transparent straw yellow liquid
Viscosity at 20°C/cts	13~40	25~80	50~165
pH of water separating	4~6	6~8	6~8
Active hydrogen/wt%	0.92~1.2	1.3~1.42	1.3~1.42

图1是BH-103的红外光谱。根据憎水剂的合成工艺以及Si—O—Si官能团对应的吸收峰的位置在1000~1130cm⁻¹附近,可以推断BH憎水剂具有Si—O—Si的硅氧链结构。另外谱图中在2080~2280cm⁻¹处和800~950cm⁻¹处均出现了吸收峰,这是Si—H键的吸收峰的位置。由于BH系列憎水剂中含有有机酸类的缓蚀剂,其红外谱图中在1710cm⁻¹附近出现了较强的β-羧基官能团的吸收峰。根据这些特征,可以推断BH系列憎水剂具有图2所示结构。

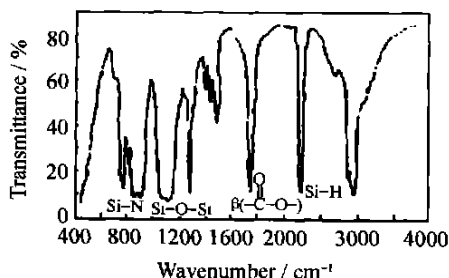


图1 BH憎水剂的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of BH hydrophobic agent

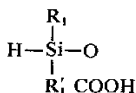


图2 BH系列憎水剂的结构

Fig. 2 The structure of BH hydrophobic agents

2.2 BH憎水剂的憎水效果

为了考察BH系列憎水剂的应用效果,首先需要考察憎水处理膜层的憎水性能。表4是利用BH-103, BH-102, 136-41三种憎水剂在磷化膜层和化学镀镍层表面进行憎水处理后,测量得到的憎水角。从表中数据可以看到三种憎水膜层的表面憎水角都在105°以上,说明这三种憎水剂都具有很好的憎水效果。在测量憎水角的过程中可以看到经过憎水处理后试样表面,水滴形成一个水珠球,试样稍微倾斜

水珠就会自然流走而且不留水痕。由此可见,憎水处理后的试样表面的确具有很好的憎水性能。

表4 憎水剂膜层的憎水角

Table 4 The hydrophobic angles of different surfaces

Surfaces	BH-103	BH-102	136-41
Phosphorizing film+ hydrophobic film	106~108°	106~107°	106~107°
Electroless nickel coating + hydrophobic film	105°	105°	105°

2.3 BH憎水膜层的耐腐蚀性能

2.3.1 耐硫酸铜点滴时间

表5是磷化膜层本身及其经过BH-103, BH-102, 136-41憎水剂处理后的憎水膜层的耐硫酸铜点滴时间,由于磷化膜层本身的不均匀性和致密程度不同,硫酸铜点滴时间的实验数据比较分散,但从表中数据还是可以看出膜层耐腐蚀性能的基本规律,即经过憎水处理的表面耐硫酸铜点滴时间比磷化膜层本身延长了5~20倍, BH系列憎水膜层在本试验中表现出的耐腐蚀性能与136-41憎水膜层相当,其中BH-103憎水膜层的耐腐蚀性能甚至表现得更好些。

表5 磷化膜层及其经憎水处理后的膜层耐硫酸铜点滴时间/min

Table 5 The CuSO₄ dropping test time of phosphorizing films treated with different hydrophobic agents/min

Concentration of hydrophobic agent	Blank	BH-103	BH-102	136-41
0	3~6			
5vol%		30~50	15~40	16~45
10vol%		50~115	20~80	25~85

2.3.2 3wt% NaCl溶液中的浸渍试验

表6是磷化膜层本身及其经过136-41憎水剂、

BH-103 和 BH-102 憎水剂处理后的膜层在 3% NaCl 溶液中的浸渍试验结果, 从表中数据可以看到, 未经憎水处理的磷化膜层开始出现腐蚀点的时间达不到要求的 6h, 而经憎水处理后的膜层出现腐蚀点的时间最快的也接近要求(6h)的 5 倍。同时可以看到, 三种憎水处理膜的耐腐蚀性能在憎水剂浓度为 5vol% 时相差不多, 而当憎水剂浓度为 10vol% 时, BH-103 憎水膜层的耐蚀性则表现得更好些。

表 6 磷化膜上及其经憎水处理后的膜层在 3% 的 NaCl 溶液中浸渍开始出现腐蚀点的时间 / h

Table 6 Immersion test in 3% NaCl solution of phosphorizing film treated with different hydrophobic agents/ h

Concentration of hydrophobic agent	Blank	BH-103	BH-102	136-41
0	3~ 5			
5vol%		30~ 50	28~ 45	32~ 50
10vol%		60~ 90	36~ 72	36~ 74

2.3.3 合成海水中浸渍试验

考虑到经憎水剂处理的零件经常需要接触海洋性环境, 考察了憎水剂处理后磷化膜层在合成海水中的耐腐蚀性能。表 7 是磷化膜层及其经憎水剂处理后的憎水膜层在合成海水中浸渍出现腐蚀点的时间。从表中数据可以看出, 经过憎水处理后的磷化膜层, 在合成海水中耐腐蚀性能比磷化膜层本身提高了 5~ 15 倍。同时可以看到, 经 BH 系列憎水剂和进口的 136-41 憎水剂处理的憎水膜层在合成海水中的耐腐蚀性能处于相当的水平范围。

表 7 磷化膜层及其经憎水剂处理后的憎水膜层的耐合成海水腐蚀时间/ h

Table 7 Immersion test in synthetic seawater of phosphorizing film treated with different hydrophobic agents / h

Concentration of hydrophobic agent	Blank	BH-103	BH-102	136-41
0	3~ 5			
5vol%		28~ 45	23~ 40	25~ 48
10vol%		45~ 80	30~ 70	36~ 70

2.3.4 “三防”腐蚀试验

盐雾试验结果 表 8 是磷化膜层及其经憎水处理后的憎水膜层在盐雾试验中开始出现腐蚀点时间(h)。从表中数据同样可以看出, BH 憎水膜层的耐

盐雾性能与进口的 136-41 憎水膜层相当, 而磷化膜层经过憎水处理后比未经憎水处理的耐盐雾性能有明显提高。

表 8 磷化膜层及其经憎水处理后憎水膜层在盐雾试验中开始出现腐蚀点的时间/ h

Table 8 Salt spray test of phosphorizing treated with different hydrophobic agents/ h

Concentration of hydrophobic agent	Blank	BH-103	BH-102	136-41
0	2~ 4			
5vol%		7~ 9	6~ 8	7~ 9
10vol%		12~ 15	10~ 12	11~ 14

湿热环境腐蚀试验结果 表 9 是磷化膜层及其经憎水处理后的憎水膜层湿热环境腐蚀试验结果。可以看到经 136-41, BH-102 憎水剂处理后, 磷化膜层的耐湿热试验时间由原来的 30h 左右提高到 390h 左右, 而经 BH-103 憎水剂处理的憎水膜层开始出现腐蚀点的时间更长, 达到 580h 以上。可见, 憎水处理能显著提高磷化膜层的耐湿热腐蚀性能, 而含有复配缓蚀剂的 BH-103 憎水膜层在耐湿热性能方面又要好于含单种缓蚀剂的 BH-102 憎水膜层和进口 136-41 憎水膜层。

表 9 磷化膜层及其经憎水处理后的憎水膜层在湿热环境腐蚀试验结果/ h

Table 9 Humid and thermal environment test of phosphorizing film treated with different hydrophobic agents/ h

Hydrophobic films	Blank	BH-103	BH-102	136-41
Average time of pit corrosion occurring	30	584	396	392

霉菌试验结果 表 10 是磷化膜层和化学镀镍层本身及其经过憎水处理后的表面经过 28 天霉菌试验得到的结果。从表中数据可以看出, 试样表面均未发现任何霉菌的生长, 这说明憎水处理膜层没有降低磷化膜层和化学镀镍层的抗霉菌腐蚀能力。在霉菌箱内这种湿热环境下, 经过 28 天时间的试验, 除了化学镀镍+ BH-103 憎水处理的试样表面没发生任何迹象的腐蚀外, 其他试样均出现了不同程度的腐蚀点, 这进一步证明了相对 BH-102 而言, BH-103 憎水膜层对更能提高试样的耐腐蚀性能。

2.4 BH 憎水膜层的耐腐蚀原理

从以上腐蚀试验的结果我们可以看到, 憎水膜

表10 磷化膜层和化学镀镍层及其经过憎水处理后的表面霉菌试验结果

Table 10 Mildew test of surfaces with and without hydrophobic film

Sample surface	Number of sample	Appearance of sample	Degree*
Phosphorizing film	3	No sample mildewed but one sample appeared slight pit corrosion	0
Phosphorizing film + 136-41 film	3	No sample mildewed but all samples appeared pit corrosion in 5% ~ 10% area	0
Phosphorizing film+ BH-102 film	3	No sample mildewed but all samples appeared slight pit corrosion	0
Phosphorizing film+ BH-103 film	3	No sample mildewed but all samples appeared slight pit corrosion	0
Electroless nickel coating	3	No sample mildewed but all samples appeared pits and blue spots in 20% ~ 25% area	0
Electroless nickel coating + 136-41 film	3	No sample mildewed but two samples appeared slight rust-colored spots	0
Electroless nickel coating + BH-102 film	3	No sample mildewed but one sample appeared a few pits	0
Electroless nickel coating+ BH-103 film	3	No sample mildewed and no sample appeared corrosion	0

* Note: 0 means eligible.

层可大幅度提高钢铁磷化等表面膜层的耐腐蚀性能, BH 憎水膜层能够提高零件的耐腐蚀性能的原因主要包括以下两方面。

2.4.1 憎水膜层的屏蔽作用

BH 憎水膜层具有强烈的憎水性, 而且膜层连续完整、致密、结合力好^[4]。这些特点使得膜层阻碍了腐蚀性介质与金属表面的直接接触, 从而破坏了发生电化学腐蚀的条件, 达到减缓金属腐蚀过程的目的。BH 系列憎水剂通过缩水聚合反应在零件表面形成了聚硅氧烷, 该膜层的主链为 Si—O—Si, 该结构具有强烈的憎水性^[7,8], 因此可以阻碍腐蚀介质直接入侵基体。

2.4.2 憎水膜层对腐蚀反应进程的抑制作用

图3是经过BH-103, BH-102, 136-41憎水处理后的磷化膜层以及磷化膜层本身在5wt% NaCl溶液中的阳极极化曲线图。从图中可以清楚地看到磷化膜层经憎水处理后 E_{corr} 略微向正移动, 但是腐蚀电流 I_{corr} 显著减小。对比分析图中4条阳极极化曲线还可以发现, 经BH-102和136-41憎水处理与未经憎水处理的磷化膜层相比, 极化曲线的极化度 R_p 的变化不大(表现为三者的极化曲线斜率相差不大), 而经BH-103憎水处理的磷化膜层的极化曲线

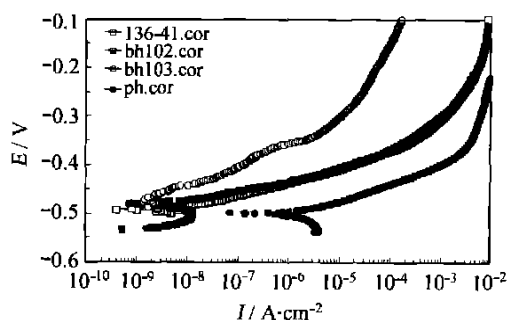


图3 磷化膜层及其经憎水处理后的试样在5wt% NaCl溶液中的阳极极化曲线

Fig. 3 Anodic polarization curve of phosphorizing film treated with different hydrophobic agents in 3wt% NaCl solution

的极化度 R_p 明显变大(表现为该极化曲线斜率的明显增大), 所以虽然三种憎水膜层都能使腐蚀电位 E_{corr} 正移, 腐蚀电流 I_{corr} 变小, 但是BH-103憎水膜层由于加入了高性能的复配缓蚀剂能较大幅度的提高腐蚀反应的阻力, 因而BH-103膜层对腐蚀反应的抑制能力更强, 这与腐蚀试验的结果是一致的, 即与BH-102和136-41憎水膜层相比, BH-103憎水膜层具有更好的耐蚀性能。

3 结 论

(1) 添加了有机酸类缓蚀剂的 BH 系列憎水剂是一种主链结构为 Si—O—Si，带有 β-羧基的有机硅氧烷聚合物。

(2) 经 BH 系列憎水剂处理获得的憎水膜层表面憎水角达到 105° 以上，具有良好的憎水效果。

(3) 碳钢表面的磷化膜层经 BH 系列憎水剂处理后耐腐蚀性能可得到明显的提高，BH 憎水膜层具有良好的“三防”腐蚀性能，其中含有复配缓蚀剂的 BH-103 憎水膜层的耐腐蚀性更优于添加单一缓蚀剂的 BH-102 憎水膜层。

参考文献:

[1] 徐彩宣, 陆文雄. 有机硅化合物的疏水性能及其在水性

建筑涂料中的应用研究进展[J]. 上海大学学报, 2000, 6(5): 420-424.

[2] HIROSHI YAMANAKA, YASUHIRO NAKAMARA. 有机硅涂料的组成[P]. JP04-117473, 1992.

[3] 沈春林. 新型防水材料产品手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.

[4] 朱立群, 吴俊, 刘亚军, 等. 表面处理膜层憎水处理后耐腐蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与技术, 2002(5): 302-304.

[5] 庄瑞舫. 化学镀镍合金技术探讨(II)[J]. 材料保护, 1997, 30(11): 39-41.

[6] 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.

[7] 李雪源. 发动机镁合金零部件改性硅溶胶防护涂层的研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2001.

[8] 王利亚, 张先亮. 有机硅烷在玻璃表面形成的憎水膜层的研究[J]. 表面技术, 1998(3): 16-18.

A new series of hydrophobic agents and corrosion resistance of the hydrophobic films

ZHU Li-qun, LI Wei-ping, WU Jun

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

Abstract: The synthetic technology of a new series of hydrophobic agents (named as BH-102 and BH-103) was studied. And the hydrophobicity and corrosion resistance of the BH hydrophobic films were researched. The results show that the surfaces of electroless nickel coating and phosphorizing film on steel treated with BH hydrophobic agents have good hydrophobicity with hydrophobic angle exceeding 105°. The corrosion resistance of the phosphorizing film on steel can be significantly enhanced by BH hydrophobic films. And BH-103 hydrophobic film with two corrosion inhibitors offers even better corrosion resistance than BH-102 with a single corrosion inhibitor.

Key words: BH hydrophobic agents; hydrophobic films; corrosion resistance