

硅烷在锌铝涂层中的应用

陈丽姣¹, 胡会利², 李宁³

(1. 山东省贸易职工大学, 山东 济宁 272100; 2. 哈尔滨工业大学(威海)海洋学院, 山东 威海 264209;
3. 哈尔滨工业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 以硅烷为主要成分的金属防腐处理剂具有高效能、低成本、低污染的特点, 近年来硅烷偶联剂在金属防腐蚀涂层中应用广泛。本文介绍了硅烷的特点和作用机理, 综述了硅烷在锌铝涂层中的应用。

关键词: 锌铝涂层; 硅烷偶联剂; 耐腐蚀性

中图分类号: TG178

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X(2008)11-0051-05

Application of silane in zinc-aluminum coatings //
CHEN Li-jiao, HU Hui-li, LI Ning

Abstract: The metal corrosion protection using silane as main component has the features of high-performance, low-cost, and low-pollution. Silane coupling agents have been widely used in metal anti-corrosion coatings recently. The characteristics and action mechanism of silane were introduced, and the applications of silane to zinc-aluminum coatings were summarized.

Keywords: zinc-aluminum coating; silane coupling agent; corrosion resistance

First-author's address: Shandong Vocational and Trade College, Jining 272100, China

1 前言

硅烷偶联剂(SA)是一种把两种不同性质的物质通过物理和化学作用结合起来的改善型助剂。利用硅烷偶联剂的特殊结构, 采用“架/分子桥”的形式, 在氧化膜表面生成含硅醇基的有机膜, 能提高工件的抗蚀性和涂层的附着力。用硅烷试剂与金属表面的氧化层形成化学键, 来改变金属表面的性质, 处理后的工件具有耐蚀性好、与涂层结合牢固、无污染的特点。针对硅烷在表面处理方面的应用, 国内徐溢等做了很多工作^[1-3]。

最近几年来, 无铬化研究突飞猛进, 基于有机涂

层的硅烷替代铬酐的研究也得到了快速发展。本文在介绍硅烷的特点及其作用机理的基础上, 重点综述硅烷在锌铝涂层方面的应用。

2 硅烷的特点与作用机理

2.1 硅烷处理的特点

硅烷化处理技术工艺过程简单, 无毒、无污染。经硅烷处理后, 金属基体与有机硅之间以—Me—O—Si—共价键形式结合, 基体表面钝化, 不仅有优良的防腐性能, 而且对常用有机涂层有良好的胶粘性能。例如 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷薄膜不仅与金属氧化物的结合力强, 而且膜层本身是憎水性的, 具有极高的耐水和耐盐水浸蚀性能。硅烷偶联剂几乎可以用于所有金属的表面预处理, 代替磷化和钝化, 还可以提高涂层的耐蚀性能。

理想的硅烷薄膜应具备以下条件:

(1) 有机硅烷薄膜通过水解与金属(或者氧化物)形成—Me—O—Si—共价键, 将薄膜与金属紧紧地粘合在一起, 即有机硅烷先水解, 再发生吸附反应。

(2) 金属与水解硅烷偶联剂之间形成的—Me—O—Si—共价键必须稳定。实验发现, 能形成稳定共价键的金属有 Fe 和 Al, Zn 稍差些, Cu 等没有—OH 基团的金属不宜用硅烷偶联剂处理。

(3) 有机硅烷薄膜的理想厚度为 50 ~ 100 nm。膜层太薄难以沉积均匀, 也不易与涂层中的聚合物混合均匀, 即难以形成互穿网络结构; 太厚的膜层缺乏机械强度且易变脆。

(4) 薄膜必须均匀无孔。为了获得均匀无孔的薄膜, 必须彻底清洗基体直至表面不挂水珠。另外, 为了在优化的厚度范围内得到无孔的均匀涂层, 硅烷偶联剂水溶液的浓度也应适当。

(5) 金属表面第一层的硅烷偶联剂分子的取向必须规则、一致。

收稿日期: 2008-03-31 **修回日期:** 2008-04-09

作者简介: 陈丽姣(1982-), 女, 硕士, 助教, 研究方向为无铬达克罗的研发。

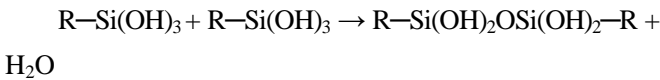
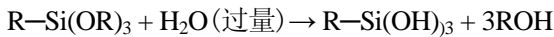
作者联系方式: (E-mail) hahachenlijiao@126.com。

(6) 有机硅烷薄膜中有可以与涂层中的聚合物特定官能团发生反应的 Y 基团, 金属与聚合物之间的共价键强度进一步提高。

2.2 硅烷偶联剂的作用机理

目前有关硅烷的作用机理主要集中于硅烷在无机物表面行为的理论, 主要有化学键理论、物理吸附理论和氢键形成理论等, 其中 B. Arkles^[4]提出的化学键理论被认为是最接近实际的一种理论。

硅烷偶联剂要发挥作用, 必须发生两步反应: 水解和缩合^[5]。水解是一个逐步的过程, 在水的作用下, 硅烷的烷氧基转变为硅醇基, 并且生成了副产物——醇, 然后缩合过程把硅醇基转变成硅氧的聚合物。反应式为:



水解工艺参数主要包括: pH、温度、浓度和水解时间。其中, pH 应根据硅烷的结构及极性来定, 用乙酸 (HAc) 降低溶液的 pH 也是加速水解的常用手段之一。

有关硅烷的研究, 国内外许多学者做了大量工作。B. Riegel 等^[6]研究了 GPS/APS 混合物的催化溶胶-凝胶反应, 发现随着温度的升高, 硅烷水解速度先下降后上升, 15 ~ 30 °C 为最佳溶液配制温度。R. J. Kuhbander 和 J. J. Mazza^[7]研究发现, 水解 1 h 最佳, 如果时间过长, 会发生过度缩合, 效果明显降低。水解时间并不是绝对的, 未完全水解时, 仍能够得到高质量的硅烷膜, 因为未水解的酯基在空气中会继续水解。

P. R. Underhill 等^[8-9]研究了温度和湿度对老化的影响。结果表明, 随着温度和湿度增加, 吸附的硅烷分子形成膜的可能性减小。同时, 老化和湿度有关: 低湿度时, 在较宽的温度范围内都能快速老化; 随着温度升高, 老化对湿度的要求也增加。但为了保证膜层的结合力, 在温度较高的情况下, 湿度应尽可能的低, 因为高湿度能增大低聚物的生成, 从而降低偶联剂的效果。

一般情况下, 硅氧键数目越多, 与基材结合的机会就越多, 形成的网状覆盖膜越致密, 基材的耐腐蚀性越好。因此, 硅烷对基材的粘结能力随分子中可水解基团 X 的增加而增大。X 基团不会影响偶联效果, 但它会影响水解性能, 从而影响硅烷水解液的稳定性及其对基材的处理效果。

硅烷的结构对涂层与金属基体的结合有很大的影响。另外, 硅烷与不同金属的结合程度是不同的, 所

以金属基体对偶联剂也具有选择性。

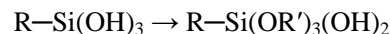
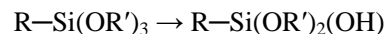
3 硅烷在锌铝涂层中的应用

以硅烷为主要成分的金属防腐剂具有高效能、低成本、低污染的特点。用含巯烷基的硅烷偶联剂处理银表面, 可以大大提高其防腐能力。经巯烷基硅烷处理的铜表面, 具有良好的抗高温氧化性能。在造纸机金属网用润滑剂中加入 $w = 0.1\%$ 的 N - β -氨基乙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷, 可以使金属网的使用寿命延长一倍以上, 还可降低能耗。Mg、Al、Cr、Fe、Zn 等金属经 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷处理后, 可大大提高其耐腐蚀能力^[10]。

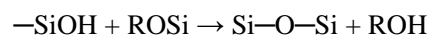
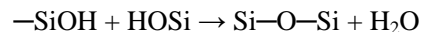
1995 年, E. J. Sadler^[11]发现硅填充剂与不同树脂 (如环氧树脂, 聚碳酸酯, 尼龙) 偶合, 可提高表面涂层的许多物理性能, 尤其是耐潮湿性。1997 年, Wei Yuan 和 Wim J. Van Ooij^[12]研究了在配液中加入 γ -APS, γ -GPS 硅烷偶联剂可提高涂层表面膜的厚度 (体积比为 3% 时的厚度为 200 Å, 此厚度取决于溶液的浓度, 而与浸在溶液中的时间无关), 降低膜的表面能 (pH = 4.5 时的总表面能最低, 约 50 mJ/m²), 从而改善涂层性能。

M. F. Montemor 等^[13]研究了含有 1, 2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷 (BTSE) 涂层的热浸镀锌钢片浸泡在 0.005 mol/L NaCl 溶液中时基体的腐蚀行为。电化学结果表明, 硅烷膜层的化学成分在浸泡期间会改变, 在浸泡的前几天, 这种变化可以提高基体的耐蚀性。浸泡期间的主要反应有:

(1) 水解



(2) 缩合和聚合



这些反应与基体属性, 硅烷的官能团, 有机溶液的含水量, pH, 温度及浸泡时间等因素有关。

钢片在热浸过程中, 硅烷分子中的 $-\text{Si(OH)}_3$ 基团接近并腐蚀基体, 形成 Zn(OH)_2 。硅烷醇与 Zn(OH)_2 以氢键连接, 形成一单层膜覆盖在整个基体上, 如图 1 所示。膜层沉积时, 有些分子并没有发生水解和聚合, 因此膜层没有完全聚合, 呈多孔结构, 易渗水, 保护功能差。但与此同时, 因为电解液的渗入, 一些缩聚反应开始发生, 且速度很快。这些反应很可能开始于

存留在膜层中的 Si—O—C 和—SiOH 基团,导致富 C 外膜层的退化和富 Si 中间过渡层的建立,从而使涂层耐蚀性更好。中间过渡层中的 Si 和基体中的 Zn 通过 Si—O—Zn 形成内膜层与基体间的氧化界面。当 Cl⁻ 渗入并积聚在这层氧化界面时,腐蚀开始。

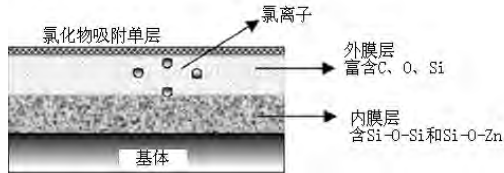


图1 热浸镀锌板表面硅烷膜结构示意图

Figure 1 Schematic structure of silane coating on the surface of hot-dip galvanized steel

朱丹青等^[14]实验发现,单层有机硅薄膜能使涂层与基体的结合力提高,但对涂层的耐蚀性没有影响,这说明单分子层有机硅薄膜的性能不理想。通过提高硅烷薄膜的厚度,可以使涂层具有良好的附着力和耐蚀性。张薇等^[15]研究发现,在经过 KH-550 硅烷偶联剂处理后的 A3 钢表面上涂刷富锌环氧漆,涂层的附着力及防腐性能均有所提高。

李宁等^[16]在其专利《烧结式金属粉末涂料及其制备金属陶瓷防腐涂层的方法》中介绍了效果显著的烧结锌铝涂层的成型剂——硅烷偶联剂,它具备一般成型剂的特点,同时也是很好的界面剂,不但能保证组合物在常温下的贮存时间,在加热过程中也能将金属粉末粘合牢固。另外,多功能的改性硅溶胶能减少生产工序,特别是由正硅酸乙酯水解缩聚,同时用环氧氯丙烷改性所得到的环氧改性硅溶胶。笔者在制备无铬达克罗涂层的实验中也证实了在处理液中加入氨基硅烷或环氧基硅烷能大大提高涂层的耐蚀性,同时能提高涂层与基体的结合力。一般情况下,硅烷含量越高,涂层与基体的结合力也越大,涂层的耐蚀性也越高;但其含量过大时,处理液的稳定性有所降低。

M. Mohseni 等^[17]研究发现,含乙烯氨基硅烷的铝合金环氧涂层金属与涂层的粘合力较好。不同 pH 的硅烷溶液处理后形成涂层的结合力不同。一般来说 pH < 8.4 的硅烷溶液处理后形成涂层的结合力比 pH > 8.4 的硅烷溶液的要好。但涂层的耐蚀性能与铬酸盐处理的涂层还有一定的差距。J. Kim 等^[18]研究了 1,2-二(三乙氧基甲硅烷基)乙烷和 γ -GPS 硅烷偶联剂在铝合金表面的吸附,发现硅烷溶液的 pH 对硅烷在金属表面的吸附有较大影响。

胡吉明等^[19]研究了在铝合金表面电沉积甲氧基三甲氧基硅烷膜、乙烯基三甲氧基硅烷膜以及十二烷基

三甲氧基硅烷膜等 3 种防护性硅烷膜对金属防护性能的影响。他们采用 FTIR-IR 技术确定了硅烷与基体之间是通过化学键结合的。电化学阻抗谱表明,用电沉积法得到的硅烷膜较其他方法得到的膜层具有更好的耐蚀性;尤其是在临界电位下得到的膜层,其耐蚀性最佳。用十二烷基三甲氧基硅烷溶液处理得到的膜层具有最好的耐蚀性,这可能是因为它的结构骨架中含有较长的憎水基——十二烷基。

硅烷偶联剂除了单独用于金属表面成膜作防护层或预处理外,还经常与稀土盐或铅盐、钛盐联合应用。M. F. Montemor 等^[20]发现在 La(NO₃)₃ 或 Ce(NO₃)₃ 中加入 1,2-二(三乙氧基甲硅烷基)乙烷 (BTSE) 或双 [3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物 (BTESPT),其涂层结合力和耐蚀性可提高 2 个数量级。W. Trabelsi 等^[21]用掺杂 1 mmol/L 硝酸铈或硝酸锆的 BTESPT 对镀锌钢片做前处理(浸涂 10 s),然后对所得涂层进行耐蚀性测试。电化学阻抗谱显示,在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液浸泡一周后能观察到腐蚀现象,而在 0.005 mol/L 的 NaCl 溶液浸泡 12 d 才出现腐蚀现象。另外,在提高基体的耐蚀性方面,铈比锆的作用要明显得多。

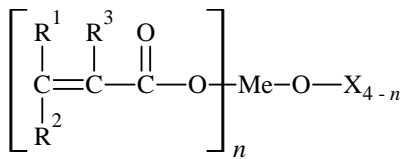
文献[22]介绍了替代六价铬涂层的硅烷及稀土涂层的一些膜层特性及耐蚀性。对以下 4 种前处理后的涂层进行了比较:镀锌钢片在浸涂 BTESPT 10 s 后,120 °C 烧结 40 min;镀锌钢片在浸涂稀土(铈或镧盐)10 s 后,120 °C 烧结 40 min;镀锌钢片先浸涂稀土,120 °C 烧结 40 min 后浸涂 BTESPT;镀锌钢片在浸涂六价铬盐 10 s 后,120 °C 烧结 40 min。极化曲线显示,阴极电流的大小顺序为:未浸涂钢片 > 含硅烷涂层 > 含铈涂层 > 含镧涂层 > 含铬涂层 > 含铈和硅烷涂层 > 含有镧和硅烷的涂层。阳极电流的大小顺序为:未浸涂钢片 > 含铈涂层 > 含镧涂层 > 含铬涂层 > 含铈和硅烷涂层及只含硅烷的涂层 > 含有镧和硅烷的涂层。经过两次预处理的钢片,其电流密度较未经预处理的钢片小一个数量级。他们认为,腐蚀电流密度下降是因为稀土同时抑制了阴、阳极的反应。转化涂层的最外层(即硅烷涂层)增大了这种抑制能力,尤其抑制了阴极反应,使阴极电流降低一个数量级;同时硅烷涂层作为机械阻挡层覆盖了活性区域,使表面积减小,导致阴极电流减小。

W. Trabelsi 等^[23]采用含有 1 mmol/L 硝酸铈或硝酸锆的 BTESPT 对镀锌钢片进行浸涂,发现含有硝酸铈的硅烷涂层的耐蚀性较不含铈盐的涂层高 3 个数量级。

AFM 结果显示, 含有铈的有机硅烷涂层的表面排列整齐, 粗糙度较小, 粒径小于 100 nm。在 0.005 mol/L NaCl 溶液中浸泡 1 d 后, 涂层表面粗糙度有所增大, 同时有高 10 nm、宽 200 nm 的积聚团出现。含有铈的有机硅烷涂层薄且有缺陷, 表面类似山谷状的区域显示涂层物质被分解, 同时也观察到了锌腐蚀产物的成核现象。在 0.005 mol/L NaCl 溶液中浸泡一周后, 未浸涂的钢片表面完全被氧化锌和氢氧化锌产物覆盖, 浸涂后的钢片表面也有锌的腐蚀产物, 但呈现不同特点: 含铈涂层腐蚀层密度最大, 但其表面腐蚀程度与未浸涂表面相当; 而含铈涂层存在腐蚀区域, 且腐蚀产物很可能穿过膜层表面的缺陷生长。

L. M. Palomino 等^[24]为了替代铝合金表面前处理中的六价铬而采用 1, 2-二(三乙氧基甲硅烷基)乙烷, 通过检测改良硅烷层的电化学性能和化学特性发现, 采用经过铈离子或者纳米硅颗粒改良后的 1, 2-二(三乙氧基甲硅烷基)乙烷溶液处理的铝合金表面所形成的膜层具有优异的耐蚀性能。这可能是因为铈离子和纳米硅粒子能提高阻抗并增强钝化行为。实验还发现两种粒子混合后加入到硅烷溶液中形成的膜层性能更佳。接触角实验也表明稀土粒子与硅烷配合使用能增强涂层的憎水性。XPS 实验表明铈离子能促进硅烷膜形成过程中交联的发生, 从而提高膜层中的硅含量, 也降低了非水解酯的含量。

德国汉高公司在我国申请的专利^[25]涉及可聚合的、用作金属材料有机涂层的组合物, 其中含有至少一种具有以下通式的烯键式不饱和可聚合羧酸的钛、硅和/或锆化合物:



其中 R¹ 和/或 R² 为 H、C₁₋₁₂ 烷基、芳烷基或 -CO-O-Y 基团(其中 Y 为 H、C₁₋₁₂ 烷基或 Me), R³ 为 H 或 C₁₋₁₂ 烷基, Me 为钛、硅或锆离子, X 为 H、C₁₋₁₂ 烷基、芳基或芳烷基、烷氧基、芳氧基, n 为 0 ~ 4。另外, 该组合物中还含有至少一种每分子含有至少 2 个烯键式不饱和双键的烯键式不饱和共聚单体, 以及至少一种自由基聚合引发剂; 也可能含有一种每分子中含有一个烯键式不饱和双键的共聚单体。该组合物可作为不含铬的有机/有机金属防腐剂, 用于处理包括钢或铝及其合金在内的表面。

硅烷不仅适用于处理锌铝涂层, 而且能处理其他金属涂层, 如铜^[26]、镁^[27]等涂层。A. Kornherr 等^[28]采用分子动力学模拟的方法, 分别研究了辛烷基三羟基硅烷、丁基三羟基硅烷、氨丙基三羟基硅烷和三丙基三羟基硅烷吸附分子与氧化锌表面的相互作用, 对氧化锌表面极化、吸附能量与吸附物的定向排列的关系作了详细的论述。这种方法能使人们更好地理解硅烷分子在金属表面吸附这一复杂的过程, 也给研究者们提供了研究其他金属表面聚硅氧烷分子吸附的参考模型。

4 结语

金属表面硅烷化处理的防腐蚀效果既与硅烷的结构和性质有关, 又与金属表面有关, 受金属基体预处理、硅烷溶液的制备、硅烷膜老化工艺等因素影响。硅烷膜层在金属/金属氧化物表面的形成过程非常复杂, 包括许多步骤, 每一步骤均不易观察, 这也为硅烷的理论研究带来了一定的困难。因此硅烷在锌铝等各种金属涂层中的作用机理还需要进一步研究。硅烷本身的水解及稳定性也是亟待解决的问题。在重防腐涂料(如达克罗)等工业化应用中, 如何保持偶联剂和涂料的长期稳定值得研究者们探究。

参考文献:

- [1] 徐溢, 滕毅, 徐铭熙. 硅烷偶联剂应用现状及金属表面处理新应用[J]. 表面技术, 2001, 30 (3): 48-51.
- [2] 徐溢, 滕毅, 唐守渊. 提高硅烷试剂溶液稳定性的研究[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23 (5): 193-195.
- [3] 王楠, 徐溢, 杨立华, 等. 硅烷试剂防腐蚀工艺研究[J]. 材料保护, 2001, 34 (11): 32-33.
- [4] ARKLES B. Tailoring surfaces with silanes [J]. Chemtech, 1977, 7 (12): 766-778.
- [5] BERTELSEN C M, BOERIO F J. Linking mechanical properties of silanes to their chemical structure: an analytical study of γ -GPS solutions and films [J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 41 (4): 239-246.
- [6] 王雪明, 李爱菊, 李国丽, 等. 硅烷偶联剂在防腐涂层金属预处理中的应用研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23 (1): 146-150.
- [7] KUH BANDER R J, MAZZA J J. Understanding the Australian silane surface treatment [C] // Proceedings of the 38th International SAMPE Symposium and Exhibition Part 2. [S. l.]: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1993: 1225-1334.
- [8] UNDERHILL P R, GORING G, DUQUESNAY D L. The effect of humidity on the curing of 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2000, 20 (3): 195-199.
- [9] UNDERHILL P R, GORING G, DUQUESNAY D L. A study of the curing of 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane films on aluminum [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1998, 18 (5): 313-317.
- [10] 涂伟萍. 水性涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [11] SADLER E J, VECERE A C. Silane treatment of mineral fillers: practical aspects [J]. Plastics Rubber and Composites Processing and Applications, 1995, 24 (5): 271-275.

(下转第 57 页)

结果见表3。由表3可知,漆膜综合性能良好。

表3 涂层性能检测结果
Table 3 Test results of coating's performance

性能	指标	实测结果	检验方法
外观	II级	I级	GB 4054-1983
$\delta / \mu\text{m}$		230	TT210 型测厚仪
硬度 / H	>3	5	GB/T 6739-2006 涂膜硬度 铅笔测定法
弯曲试验	$\phi 1$	合格	GB/T 6742-1986, QTY-32 漆 膜圆柱弯曲试验器测量
附着力 / 级	II	I	GB/T 1720-1989
盐雾试验	96 h	1级	GJB 150.11-1986
湿热试验	96 h	1级	GJB 150.9-1986
反射率 / %	<13	5.42	Lanmda-9 分光光度计, 检测 波长 0.5 ~ 2.5 μm

3.6 涂装注意事项

(1) 喷涂前应保证喷漆室内的卫生及空气质量, 仔细检查所用设备仪器是否完好、正常, 并用滤纸检查压缩空气、喷枪及相关管路是否含有油污、水分等, 确定正常后方可开始施工。

(2) 严格按工艺规范及相关操作规程进行作业。

(3) 严格检查每道工序的完成质量。

4 结语

按涂装工艺在航空相机机身及镜头组件表面采用

环氧渗透性封固底漆、环氧底漆 801-1871、蓝灰亚光漆 2382(T)、黑色消光漆涂装后, 所得外表面漆膜的厚度为 230 μm , 硬度 5H, 附着力 I 级, 盐雾试验、湿热试验 96 h 后性能评价达到 1 级; 内表面黑色消光漆厚度为 30 μm , 反射率低于 5.42%。

采用本涂层体系及涂装工艺已先后完成数十台各类型航空相机机身及镜头组件的涂装, 无论是在零(部)件检测、整机检测还是实际使用过程中, 均未出现质量问题, 有效地提高了光学镜头在各种条件下工作的可靠性, 并减轻了杂光对成像质量的影响。

参考文献:

- [1] 耿安兵. 测星系统直角棱镜有效通光口径及杂散光分析[J]. 舰船光学, 2006, 37 (4): 22-25.
- [2] 原育凯, 李欣耀, 裴云天. 基于模板的 FY-2 一级杂散光模拟[J]. 光学精密工程, 2007, 15 (1): 45-49.
- [3] 原育凯. 光学系统杂散光的消除方法[J]. 大气与环境光学学报, 2007, 2 (1): 6-10.
- [4] 句红兵. 光学元件用消光涂料的研究[J]. 云光技术, 2006, 38 (1): 29-32.
- [5] 邓文, 刘可. 钛合金黑色阳极化工工艺[J]. 航空制造技术, 1994 (6): 20-21.
- [6] 任清, 李书平, 冯继红. 金属钛黑色阳极氧化工艺应用[J]. 材料保护, 2007, 40 (2): 62-63.
- [7] 姜伟, 申德新, 张云琨, 等. 钛合金着色技术的研究[J]. 材料保护, 2005, 38 (9): 12-14.

[编辑: 韦凤仙]

(上接第 54 页)

- [12] YUAN W, VAN OOIJ W J. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 185 (1): 197-209.
- [13] MONTEMOR M F, ROSQVIST A, FAGERHOLM H, et al. The early corrosion behaviour of hot dip galvanised steel pre-treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51 (3): 188-194.
- [14] 陆峰, VAN OOIJ W J. 铝合金表面硅烷处理后腐蚀性能的研究[J]. 材料工程, 1999 (8): 18-20.
- [15] 张微, 何莉萍, 唐绍裘, 等. 富锌环氧涂层的防腐蚀研究[J]. 涂料工业, 2002, 32 (12): 4-6.
- [16] 哈尔滨工业大学. 烧结式金属粉末涂料及其制备金属陶瓷防腐涂层的方法: 中国, 200410043910.4 [P]. 2005-03-23.
- [17] MOHSENI M, MIRABEDINI M, HASHEMI M, et al. Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers [J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 57 (4): 307-313.
- [18] KIM J, WONG P C, WONG K C, et al. Adsorption of BTSE and γ -GPS organosilanes on different microstructural regions of 7075-T6 aluminum alloy [J]. Applied Surface Science, 2007, 253 (6): 3133-3143.
- [19] HU J M, LIANG L, ZHANG J Q, et al. Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection [J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58 (4): 265-271.
- [20] MONTEMOR M F, TRABELSI W, ZHELUDEVICH M, et al. Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates [J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 57 (1): 67-77.
- [21] TRABELSI W, TRIKI E, DHOUBI L, et al. The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (14/15): 4240-4250.
- [22] FERREIRA M G S, DUARTE R G, MONTEMOR M F, et al. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49 (17/18): 2927-2935.
- [23] TRABELSI W, CECILIO P, FERREIRA M G S, et al. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates [J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 54 (4): 276-284.
- [24] PALOMINO L M, SUEGAMA P H, AOKI I V, et al. Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3 [J]. Corrosion Science, 2008, 50 (5): 1258-1266.
- [25] 汉高两合股份公司. 不含铬的防腐剂和防腐蚀方法: CN, 00807712.6 [P]. 2002-06-05.
- [26] DEFLORIAN F, ROSSI S, FEDRIZZI L. Silane pre-treatments on copper and aluminium [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51 (27): 6097-6103.
- [27] KIM J, WONG K C, WANG P C, et al. Characterization of AZ91 magnesium alloy and organosilane adsorption on its surface [J]. Applied Surface Science, 2007, 253 (9): 4197-4207.
- [28] KORNHERR A, FRENCH S A, SOKOL A A, et al. Interaction of adsorbed organosilanes with polar zinc oxide surfaces: a molecular dynamics study comparing two models for the metal oxide surface [J]. Chemical Physics Letters, 2004, 393 (1/3): 107-111.

[编辑: 吴定彦]