热镀锌板表面无机组分与有机硅烷复合钝化膜

张振海[1]，叶鹏飞[1]，徐丽萍[1]，杨兴亮[2]，张千峰[1]
（1. 安徽工业大学 分子工程与应用化学研究所，马鞍山 243002；
2. 马鞍山钢铁股份有限公司 技术中心，马鞍山 243000）

[摘 要] 以硅烷偶联剂 KH560 和 KH602 复配出有机硅烷钝化组分，再加入双氧水改性的 $TiOSO_4$ 和 Na_3VO_4 无机组分，配制出无机组分-有机硅烷复合钝化液。通过电化学 Tafel 极化曲线、交流阻抗谱（EIS）和中性盐雾试验，对比了未钝化镀锌板、添加和未添加无机组分钝化的镀锌板的耐蚀性；通过附着力测试，评价了两种钝化膜层的附着性能；通过扫描电子显微镜，对比了三种试样表面的微观形貌。结果表明：加入无机组分能有效改善钝化膜的耐蚀性，提高膜层表面结构的致密性，从而形成耐蚀性好、附着力强、表面均匀、结构致密的复合钝化膜。

[关键词] 硅烷钝化；无机组分；耐蚀性；附着力；微观形貌
[中图分类号]TG174.45 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)02-0014-04

Inorganic Component-Organic Silane Composite Passivation Film Performance on the Hot-dip Galvanized Steel Surface

ZHANG Zhen-hai[1], *YE Peng-fei*[1], *XU Li-ping*[1], *YANG Xing-liang*[2], *ZHANG Qian-feng*[1]
(1. Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China; 2. Technique Center, Maanshan Iron & Steel Co., Ltd., Maanshan 243000, China)

[**Abstract**] The passivation solution made from inorganic compound-organic composite was prepared from using silane coupling agents KH560 and KH602, added $TiOSO_4$ and Na_3VO_4 in the modified H_2O_2. The corrosion resistance of the passivated coating was preformed by Tafel polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and neutral salt spray test (NSST), the film adhesion performance was evaluated by the adhesion test experimental, and the surface structure and morphology were studied with a scanning electron microscope (SEM) compared to three specimen. The experimental results show that addition of inorganic compounds can effectively improve the corrosion resistance of passivation film and denseness, thereby forming the passivation film with perfect corrosion resistance, strong adhesion, uniform surface, and dense structure.

[**Key words**] silane passivation; inorganic component; corrosion resistance; adhesion; morphology

镀锌板的使用非常广泛，由于表面锌的活泼性，使用前需先进行表面钝化处理[1]。传统的钝化方法采用铬酸盐钝化液，得到的钝化膜耐蚀性好，致密程度高，完全符合工业生产的要求，但 Cr^{6+} 对环境污染严重，甚至对人体有致癌作用[2]。2003 年 RoHS 指令出台后，Cr^{6+} 的使用受到严格控制，这使得研究新型绿色环保钝化液已迫在眉睫，人们逐渐转向无机组分、有机组分和无机-有机复合组分等钝化处理液的研究[3—6]。单一的无机组分或有机组分的钝化处理在膜层耐蚀性和附着力等方面存在问题，不能满足工业生产的要求，而无机-有机组分复合钝化处理则具有两者的共同优点，在膜层耐蚀性、附着力及致密性等方面均接近铬酸盐钝化，因此越来越受到重视。

硅烷具有无味、无毒、与镀锌板结合力好、具备一定的耐腐蚀性能等优点，近几年已成为替代铬酸盐钝化的研究热点之一[7—8]。文中以硅烷偶联剂 KH560 和 KH602 复合作为主成膜物质，并添加一定量的无机组分，获得性能优良的无机组分-有机硅烷复合无铬钝化膜，并与硅烷钝化膜进行比较，进一步明确无机组分的添加对膜层性能的影响。

[收稿日期]2012-11-18；[修回日期]2012-12-08
[基金项目]科技部 863 计划新材料研究专题(2009AA03Z529)
[作者简介]张振海(1987—)，男，安徽阜阳人，硕士生，主攻热镀锌板腐蚀与防护。
[通信作者]张千峰(1966—)，男，安徽和县人，博士，教授，主要研究方向为金属材料表面转化膜技术与涂层。

1　试验

1.1　无机组分-有机硅烷复合钝化

所用镀锌板为厚度 0.75 mm 的热镀锌板(马鞍山钢铁股份有限公司),将其加工成 4 cm×6 cm。镀锌板钝化处理的工艺流程为:脱脂→水洗→碱洗→水洗→风干→钝化→烘干→冷却。

有机硅烷复合钝化液按 m(KH560)∶m(KH602)=4∶1,ρ(KH560)+ρ(KH602)=150 g/L 进行配制,pH 值调整为 3~4。无机组分-有机硅烷复合钝化液 pH 值也为 3~4,其配方如下:混合有机硅烷(KH560 和 KH602 质量比 4∶1)150 g/L,80 g/L 自制添加剂 A(双氧水改性的硫酸氧钛),20 g/L 自制添加剂 B(双氧水改性的钒酸钠)。钝化采用浸涂法,温度为室温,浸涂时间 30 s。烘烤温度为 100 ℃,烘烤时间 120 s。所得钝化膜分别命名为硅烷钝化膜、无机-硅烷钝化膜。

1.2　测试方法

1) Tafel 极化曲线和交流阻抗(EIS)测试。采用 CHI660D 系列三电极体系电化学工作站,工作电极为暴露面积 1 cm^2 的钝化镀锌板,辅助电极为 1 cm^2 的铂丝网,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),腐蚀介质为 50 g/L 的 NaCl 溶液。测试前腐蚀介质通氮气 15 min,测试温度为室温。动电位扫描速率为 1 mV/s,交流阻抗(EIS)测量的频率范围为 10^5 ~ 10^{-2} Hz。Tafel 试验数据通过电化学分析仪附带软件,用外推法进行处理,交流阻抗数据采用 Z-View 软件进行拟合。

2) 中性盐雾试验。腐蚀介质为 50 g/L 的 NaCl 溶液,溶液 pH=7,盐雾箱内温度为(35±2) ℃,沉降量为 2 mL/(80 cm^2 · h),试样与盐雾架垂直方向成 30°,连续喷雾 24,48,72 h 后,以试样表面产生白锈的面积占总面积的百分比来评价钝化膜的耐蚀性。

3) 钝化膜附着力测试。用美工刀在钝化膜表面划格,深度达到锌层表面,用 3M 公司 SCOYCH-600 型透明胶带粘贴工作区并用力撕拉,观察漆膜表面剥离的面积所占比例,参照 GB/T 9286—1998 对测试结果进行分级。

4) 钝化膜的微观形貌。采用日本 JEOL 公司的 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM)分析钝化膜的表面形貌及结构,加速电压为 15 kV。

2　结果与讨论

2.1　Tafel 极化曲线和 EIS 图谱分析

图 1 为测得的 Tafel 极化曲线,可见空白镀锌板、硅烷钝化膜和无机-硅烷钝化膜的自腐蚀电流依次降低,从表 1 中的数据可以明显看出,其大小相差近一个数量级,说明硅烷钝化膜和无机-硅烷钝化膜对阳极反应($Zn-2e=Zn^{2+}$)和阴极反应($2H_2O+O_2+4e=4OH^-$)同时起到了抑制作用[9],且无机-硅烷钝化膜的抑制效果更明显。从表 1 还可以看出,硅烷钝化膜和无机-硅烷钝化膜的极化电阻分别是空白镀锌板的 9.02 倍和 37.61 倍,由此可知,硅烷钝化膜对镀锌板有明显的防腐蚀作用,添加无机组分可以进一步提高耐蚀性能。

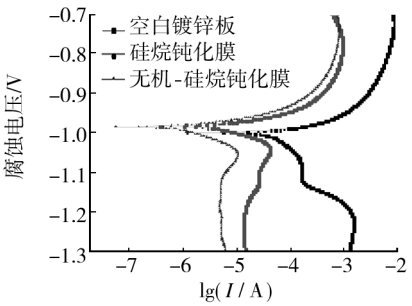


图 1　Tafel 极化曲线

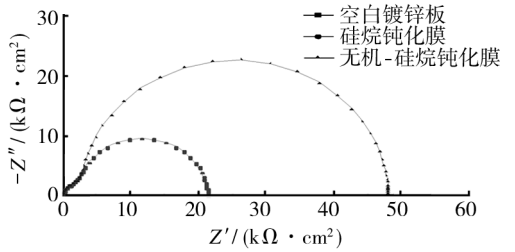
Fig. 1 Tafel polarization curves

表 1　Tafel 极化曲线相关数据

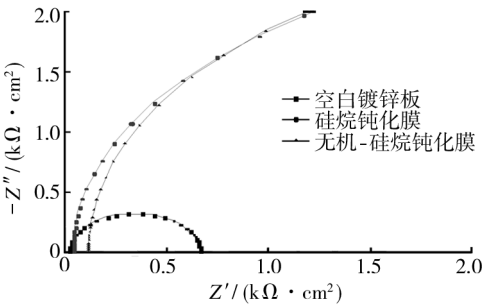
Tab. 1 Tafel polarization curve parameters

表面处理类型	腐蚀电位/V	自腐蚀电流密度/(A · cm^{-2})	极化电阻/(Ω · cm^{-2})
空白镀锌板	-0.998	3.911×10^{-4}	147
硅烷钝化膜	-0.981	2.963×10^{-5}	1326
无机-硅烷钝化膜	-0.984	5.843×10^{-6}	5529

从图 2 可以看出,相比于空白镀锌板,硅烷钝化膜和无机-硅烷钝化膜的阻抗值均有较大提高,且添加无机组分使钝化膜的阻抗值提高了约 1 倍。阻抗值的大



a Nyquist图



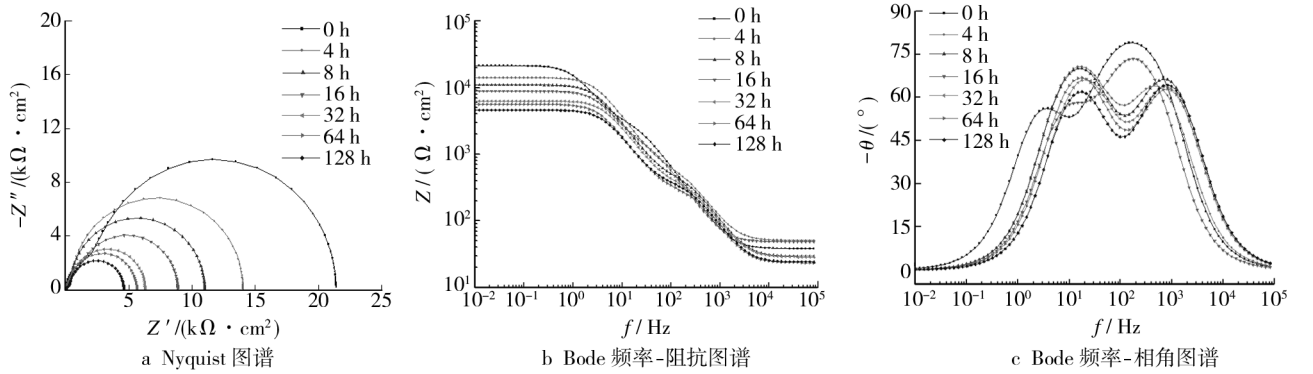
b a图低阻抗值范围的放大

图 2　交流阻抗 Nyquist 图谱

Fig. 2 Nyquist diagrams of AC impedance

小反映了电解质在膜层孔隙中扩散的难易程度,数值越大,越难以扩散,钝化膜对电解质的阻碍能力越强,其耐蚀性也就越好[10—11]。以上分析表明,无机组分的添加有效提高了硅烷钝化膜的耐蚀性能,与 Tafel 极化曲线所得的结果相一致。

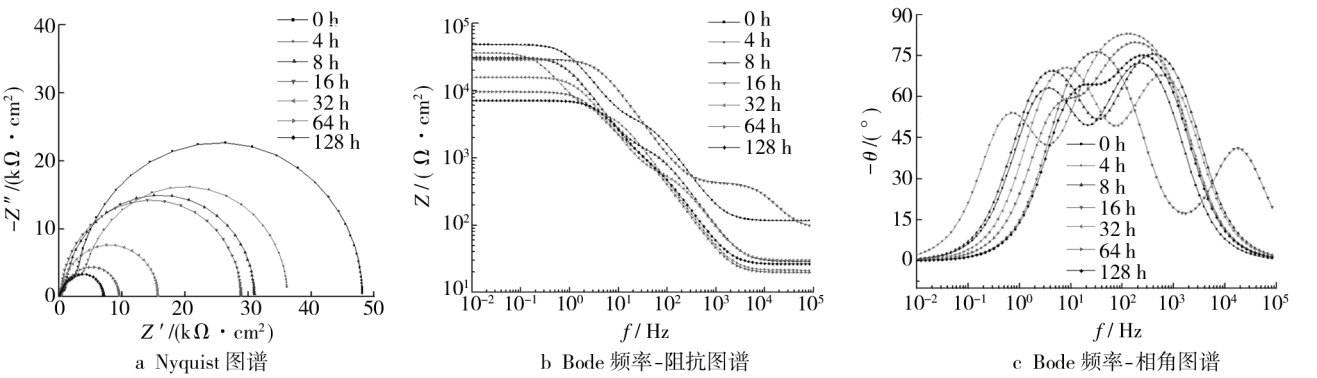
对硅烷钝化膜和无机-硅烷钝化膜两种试样进行盐水浸泡实验,采用的腐蚀介质为 5%(质量分数)中性 NaCl 溶液,浸泡温度为室温,浸泡时间分别设定为 4,8,16,32,64,128 h。对未浸泡和浸泡后的试样进行电化学交流阻抗测试,结果如图 3 和图 4 所示。



a Nyquist 图谱　b Bode 频率-阻抗图谱　c Bode 频率-相角图谱

图 3　硅烷钝化膜盐水浸泡不同时间的 EIS 测试结果

Fig. 3 The EIS test result of the silane coatings immersed in 5% NaCl solution for different immersion periods



a Nyquist 图谱　b Bode 频率-阻抗图谱　c Bode 频率-相角图谱

图 4　无机-硅烷钝化膜盐水浸泡不同时间的 EIS 测试结果

Fig. 4 The EIS test result of the inorganic-organic composite silane coating immersed in 5% NaCl solution for different immersion periods

从图 3a 和图 4a 可以看出,随着盐水浸泡时间的延长,硅烷钝化膜及无机-硅烷钝化膜的阻抗值均逐渐减小,且在相同浸泡时间下,无机-硅烷钝化膜的阻抗值明显大于硅烷钝化膜。原因可能是随着盐水浸泡时间的延长,腐蚀介质缓慢向膜层内部渗透,破坏了膜层的结构,导致膜层致密性降低,耐蚀性能变差;而添加的无机组分可以填充在钝化膜的表面及其内部,从而阻碍腐蚀介质向膜层内部的渗透,增强其抗腐蚀性能。从图 3b 和图 4b 可以看出,硅烷钝化膜和无机-硅烷钝化膜的阻抗值随频率的减小都呈上升趋势,在 0.01 Hz 时达到最大,并且在 0.01 Hz 处,随着盐水浸泡时间的增加,阻抗值逐渐减小。这一结果表明,随着盐水浸泡时间的延长,膜层遭到一定的破坏,对介质的阻抗能力减弱,耐蚀性能变差。从图 3c 和图 4c 可以看出,硅烷钝化膜和无机-硅烷钝化膜都出现了两个时间常数,且随着盐水浸泡时间的延长,相角呈一定的下降趋势,但这种下降趋势并没有明显的规律性,这可能是由于浸泡过程中产生孔洞的大小和数量不同所致。

2.2　中性盐雾试验结果

从表 2 可以看出:经过 24 h 中性盐雾试验,空白镀锌板表面的腐蚀面积为 45% ~60%,硅烷钝化膜出现少量白锈,无机-硅烷钝化膜几乎没有变化;48 h 中性盐雾试验后,空白镀锌板表面锌层几乎被完全腐蚀,硅烷钝化膜腐蚀面积为 10% ~25%,说明经有机硅烷钝化液处理后的镀锌板耐蚀性能明显增强,而无机-硅烷钝化膜仅出现少量白锈;72 h 中性盐雾试验后,空白镀锌板表面已经被完全腐蚀,镀锌层几乎完全脱落,硅烷钝化膜的腐蚀面积也接近一半,而无机-硅烷钝化膜腐蚀产生的白锈面积仅为 4% ~6%,被破坏的面积较小,说明无机组分的添加明显改善了有机钝化膜的耐蚀性,增强了镀锌板的抗腐蚀能力。盐雾试验结果说明,硅烷复合膜虽能有效提高镀锌板的耐蚀性能,但满足不了盐雾试验的要求,少量无机组分 $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ 和 Na_3VO_4 的加入,可以有效提高钝化镀锌板的耐蚀

性能,基本上满足 GB/T 10125—1997 对钝化处理的要求。

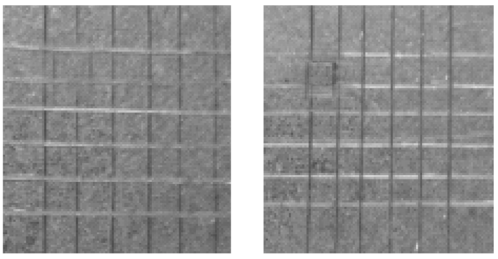
表 2　中性盐雾试验测试结果

Tab. 2 Testing results of neutral salt spray

试样	腐蚀面积/%		
	24 h	48 h	72 h
空白镀锌板	45 ~ 60	80 ~ 90	100
硅烷钝化膜	5 ~ 10	10 ~ 25	35 ~ 40
无机-硅烷钝化膜	0 ~ 2	2 ~ 4	4 ~ 6

2.3　钝化膜的附着力

由图 5 可以看出,划格的交叉切割边缘仅有微量的涂层脱落,硅烷钝化膜和无机-硅烷钝化膜的脱落总面积都不大于 5%,表明这两种钝化膜的附着力均达到 1 级。



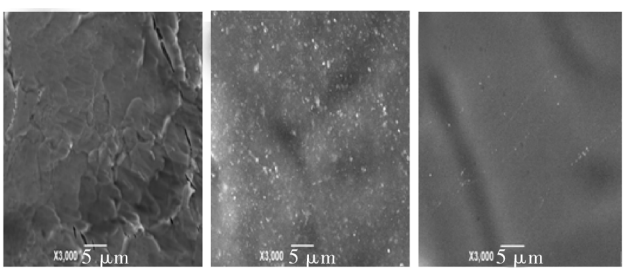
a 硅烷钝化膜　　b 无机-硅烷钝化膜

图 5　附着力测试结果

Fig. 5 Testing results of the adhesion performance

2.4　钝化膜的微观形貌

由图 6 可见:空白镀锌板表面粗糙,有明显的犁沟痕迹,在放大 3000 倍后呈斑块状,非常不平整;经有机硅烷钝化液处理后的镀锌板表面形成了光滑、平整的钝化膜,但该钝化膜在 100 ℃干燥箱内干燥的过程中,产生了微小的孔洞,说明形成的有机钝化膜不够致密;无机-硅烷钝化膜表面非常光滑、平整和致密,仅有少量微小孔洞。根据成膜理论可以推断,钝化成膜的过程中,当无机组分-有机硅烷复合钝化液涂覆在镀锌板表面时,在酸性条件下,基板和 H_2O_2 发生微电池反应而使锌溶解生成 Zn^{2+},Zn^{2+} 通过络合反应而吸附在镀锌层表面,并产生一定量的 H_2,这就导致 H^+ 浓度降低,钝化液 pH 值升高,使 Zn^{2+} 和 Ti^{4+} 等离子分别形成 $Zn(OH)_2$,$Ti(OH)_4$ 沉淀,在烘干固化过程中,沉淀分解成 ZnO 和 TiO_2 等微小颗粒,均匀地填充在钝化膜中,部分吸附在镀锌板表面,从而使其致密性提高,耐蚀性能增强[12—14]。这一分析结果与前述电化学测试结果也相一致。



a 空白镀锌板　　b 硅烷钝化膜　　c 无机-硅烷钝化膜

图 6　试样的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM micrograph of the different samples

3　结论

该无机-硅烷钝化膜的电化学测试及中性盐雾试验结果表明,其耐腐蚀性能良好,72 h 盐雾试验仅约 5% 的面积出现白锈,符合 GB/T 10125—1997 的要求,耐蚀性能接近铬酸盐钝化膜;附着力测试和 SEM 分析结果表明,其附着力达到 1 级,表面结构致密,综合性能优异。

文中复配的无机组分-有机硅烷复合钝化液为绿色环保型产品,不含任何污染环境的重金属离子及挥发性有机溶剂,钝化处理工艺简单,成本低,可以逐步替代传统的铬酸盐钝化液,实现镀锌板钝化的绿色环保工业化生产。

[参 考 文 献]

[1] 张伟,王永刚,王国良. 一种新型无铬钝化液在镀锌钢板上的耐腐蚀研究[J]. 石油化工腐蚀与防护,2011,28(5):1—4.

[2] 赖奂文,郭崇武. 无铬钝化技术的发展和 ZECCOAT 无铬钝化工艺[J]. 涂装与电镀,2011(5):27—30.

[3] 徐丽萍,胡丰,杨兴亮,等. 无机-有机硅烷复合钝化膜的性能[J]. 材料保护,2011,44(12):8—11.

[4] 王磊,刘常胜,刘安强. 镀锌层无机物与有机物复合无铬钝化研究进展[J]. 电镀与精饰,2011,33(3):22—26.

[5] ZHU D Q, VAN OOIJ W J. Enhanced Corrosion Resistance of AA2024-T3 and Hot-dip Galvanized Steel Using a Mixture of Bis(triethoxysilylpropyl) tetrasul-fide and Propylamine[J]. Electrochimica Acta, 2009, 49: 1113—1125.

[6] 郑顺兴,臧殿荣. 有机无机杂化涂料的防腐蚀性能[J]. 涂料工业,2009,39(6):56—59.

[7] ZHU D Q, VAN OOIJ W J. Corrosion Protection of Metals by Water-based Silane Mixtures of Bis-(trimethoxysilylpropyl) amine and Vinyltriacetox-ysilane[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 49: 42—53.

[8] YANG H, KONG X H, LU W H, et al. High Anticorrosion Chromate-free Passive Films Made by Titanate and Water-borne Polyurethane on Galvanized Steel Sheet[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 67: 375—380.

(下转第 33 页)

表 1　镀层孔隙率

Tab. 1 Porosity of compound coating

厚度/μm	孔隙率/(个·cm^{-2})	
	Ni-P	Ni-P/纳米金刚石
10±1	4.4	2.7
15±1	3.6	1.8
20±1	1.3	0

制好后,用蒸馏水稀释 10 倍作为人造海水使用。样品浸泡 48 h 后,观测其腐蚀斑点密度及大小。镀层表面腐蚀斑点数目见表 2。结合表 1、表 2 及实验中的目视观察,发现腐蚀斑点的数目和位置与孔隙基本相符。Ni-P/纳米金刚石复合镀层的腐蚀斑点密度低于 Ni-P 镀层,且越厚,耐蚀性能越好。这是由于纳米颗粒的加入降低了镀层的孔隙率,从而提高了其耐蚀性能[8]。

表 2　复合镀层腐蚀斑点数目

Tab. 2 Number of composite coating corrosion spots

厚度/μm	腐蚀斑点/(个·cm^{-2})	
	Ni-P	Ni-P/纳米金刚石
10±1	5.3	3.1
15±1	3.6	1.8
20±1	1.3	0.9

3　结论

1) 纳米金刚石浓度的变化会影响纳米微粒在基体表面的吸附,同时影响复合镀层表面形貌。实验表明,纳米金刚石质量浓度为 12 g/L 时,获得的镀层表面形貌最好。

2) 纳米金刚石的加入未改变镀层的微观结构,在作为第二相提高镀层硬度的同时,也改善了镀层的耐磨损性能。Ni-P/纳米金刚石复合镀层的摩擦系数比 Ni-P 镀层低,并且更为稳定。

3) 纳米金刚石的加入降低了镀层的孔隙率,从而提高了镀层的耐蚀性能。

[参 考 文 献]

[1] 付传起,王宙,何旭. Ni-P-PTFE 复合镀层工艺及摩擦学行为研究[J]. 润滑与密封,2011,36(5):44—47.

[2] 周细应,李卫红,徐洲. PTFE 对复合镀层摩擦特性的影响[J]. 润滑与密封,2008,33(8):31—35.

[3] MALFATTI C F, FERREIRA J, SANTOS C B. Ni-P-SiC Composite Coatings: the Effects of Particles on the Elect Chemical Behavior[J]. Corrosion Science, 2005, 47: 567—580.

[4] 李晖,谢华,邹刚. Ni-P-纳米 SiC 化学复合镀层组织与性能研究[J]. 表面技术,2009,38(1):37—39.

[5] 蔡莲淑,程秀,揭晓华,等. Ni-P-SiC(纳米)化学复合镀工艺的研究[J]. 表面技术,2003,32(5):38—41.

[6] 邹芹,王明智,王艳辉. 纳米金刚石的性能与应用前景[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2003(2):54—58.

[7] 杨战争,吕广庶,蔡刚毅. Ni-P-纳米金刚石化学复合镀研究[J]. 电镀与涂饰,2006,25(10): 5—7.

[8] MAZAHERI H, ALLAHKARAM S R. Deposition, Characterization and Electrochemical Evaluation of Ni-P-nano-diamond Composite Coatings[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 4574—4580.

[9] 陈文哲,谢华,李勇,等. 纳米金刚石化学复合镀新技术研究[J]. 材料导报,2004,18(8A):271—273.

[10] 梁志杰. 现代表面镀覆技术[M]. 北京:国防工业出版社,2005.

(上接第 17 页)

[9] KONG G, LIU L Y, LU J T, et al. Corrosion Behavior of Lanthanum-based Conversion Coating Modified with Citric Acid on Hot Dip Galvanized Steel in Aerated 1 M NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 1621—1626.

[10] 王典,刘建国,殷跃军,等. 钛添加剂对无铬达克罗防腐性能的影响[J]. 腐蚀科学与防腐技术,2009,21(4):426—428.

[11] 邹群,水中和,徐昌盛,等. 表面处理技术提高混凝土内置钢筋耐久性的研究[J]. 装备环境工程,2012,9(4):19—23.

[12] CIESLIK M, ENGVALL K, PAN J S, et al. Silane-parylene Coating for Improving Corrosion Resistance of Stainless Steel 316L Implant Material[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 296—301.

[13] KONG G, LU J T, ZHANG S H, et al. A Comparative Study of Molybdate/Silane Composite Films on Galvanized Steel with Different Treatment Processes[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205: 545—550.

[14] SIMÕES A M P, CARBONARI R O, DI SARLI A R, et al. An Environmentally Acceptable Primer for Galvanized Steel: Formulation and Evaluation by SVET[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 464—472.