镀锌钢板表面硅烷膜的制备及性能研究

王华，李淑英

（大连理工大学 化工学院，辽宁 大连 116023）

摘 要：目的 提高镀锌钢板的耐腐蚀性能。**方法** 在镀锌钢表面制备双-[γ-(三乙氧基硅)丙基]四硫化物（BTESPT）和乙烯基三乙氧基硅烷（VTES）单一硅烷膜和双硅烷膜，并掺杂缓蚀剂和稀土盐改性制备复合膜，用动电位极化曲线测试研究各种硅烷膜在 3.5%NaCl 溶液中对镀锌钢的腐蚀防护性能。**结果** VTES 硅烷膜的最佳工艺条件为：*V*(VTES):*V*(乙醇):*V*(水)=7:30:70，pH=4.5，水解 2 d，成膜时间 20 min，固化温度 100 ℃，固化时间 30 min，VTES 硅烷膜耐蚀性比 BTESPT 硅烷膜略差，但更经济。双层硅烷膜能够提高物理屏障作用，可以进一步增加耐蚀性。当铈盐和硅烷混合水解再成膜时，硅烷膜的耐蚀性最好。在硅烷水解溶液中加入 0.01 mol/L 的吡咯，可以制得耐蚀性优良的缓蚀剂掺杂硅烷摸。**结论** 铈盐和吡咯改性硅烷膜对镀锌钢具有良好的保护作用。

关键词：镀锌钢；硅烷膜；耐蚀性；稀土盐；缓蚀剂

中图分类号：TG174.441 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2016)10-0168-05

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.10.026

Preparation and Performance of Silane Film on the Surface of Galvanized Steel Sheet

WANG Hua*, *LI Shu-ying

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the corrosion resistance of galvanized steel sheet. Single silane film and bilayer silane film of bis-[γ (triethoxy silicon) propyl] tetrasulfide (BTESPT) and vinyl triethoxy silane (VTES) were prepared on galvanized steel surface. The composite film was prepared by mofification and doping with corrosion inhibitor and rare earth salt. The corrosion protection performance of various silane films for galvanized steel in 3.5% NaCl solution was evaluated by potentiodynamic polarization curve test. The optimum technological conditions of single VTES silane film were: *V* (VTES):*V* (ethanol):*V* (water)=7:30:70, pH=4.5, hydrolysis of 2 days, film-forming time of 20 min, curing temperature of 100 ℃ and curing time of 30 min. The corrosion resistance of VTES silane film was slightly lower than that of BTESPT silane film, but it was more economic. Bilayer silane film could improve physical barrier function so as to further increase the corrosion resistance. When ceric salt and silane were hydrolyzed together and then formed film again, the corrosion resistance of the silane film was the best. Addition of 0.01 mol/L pyrrole to silane hydrolysis solution could produce silane film of excellent corrosion resistance doped

收稿日期：2016-05-01；修订日期：2016-08-23

Received：2016-05-01；**Revised**：2016-08-23

基金项目：大连理工大学退休基金资助项目（DUTTX2013105）

Fund：Supported by Dalian University of Technology Pension Funds (DUTTX2013105)

作者简介：王华（1974—），女，博士，副教授，主要从事金属腐蚀与防护方面的研究。

Biography：WANG Hua (1974—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: metal corrosion and protection.

with corrosion inhibitor. Ceric salt- and pyrrole modified silane film provides favorable protection for galvanized steel.

KEY WORDS: galvanized steel; silane film; corrosion resistance; ceric salt; corrosion inhibitor

由于锌可以对钢铁起到牺牲阳极保护作用，镀锌处理是国内外广泛采用的保护钢铁措施之一，镀锌钢因为其优良的力学性能和加工性能，被应用于国民经济的各个领域。但是镀锌钢在潮湿、恶劣的腐蚀介质中，锌会以较高速率发生溶解，从而使表面出现白灰色的氧化锌，进而导致钢材的腐蚀，因此需要对镀锌钢进行表面处理。

采用铬酸盐钝化技术，在镀锌层表面形成一层含有 Cr^{3+}和 Cr^{6+}的双氧化态的致密钝化膜，其具有自修复性能，能对镀锌层形成很好的物理屏障作用。但随着绿色化学和环境友好理念的普及，铬离子等剧毒性物质受到了限制，国内外学者正在积极地寻找替代铬酸盐钝化的新的表面处理技术[1—4]。硅烷膜作为镀锌钢的钝化膜具有无毒无害、操作简单、原料广泛、成本低廉等优点，而且防腐蚀效果优良，越来越受到人们的重视。另外，硅烷膜可以和纳米粒子、稀土盐、缓蚀剂等物质复合制备有机-无机复合膜[5—8]。张振海[9]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。鲁道荣[10]采用浸涂技术，在热镀锌钢表面制备复合纳米 γ-氨丙基甲基二乙氧基硅烷膜。田飘飘[11—12]把硝酸锆作为无机盐加入到硅烷钝化液中，提高了膜层的耐蚀性，利用氟钛酸对钝化膜进行改性，也获得了良好的耐蚀性能。牟世辉[13]研究了不同添加剂对镀锌层烷氧基硅烷钝化膜的影响。

虽然采用双-[γ-(三乙氧基硅)丙基]四硫化物（BTESPT）和乙烯基三乙氧基硅烷（VTES）在镀锌钢板上形成硅烷膜的研究已有报道，但是不同文献的成膜工艺条件，包括成膜时间、温度与固化温度等相差甚远，且没有两种硅烷膜的防腐蚀性能对比数据。对于稀土-硅烷双层膜，国内的研究多采用二步法制备，或者先在较高浓度的铈盐溶液中的镀锌层表面形成一层转化膜，再沉积硅烷膜，或者改变沉积顺序。葡萄牙科学家 Montemor[14]则是在硅烷甲醇溶液中加入 CeO_2 纳米颗粒和硝酸铈的混合溶液制备改性硅烷膜，他认为二氧化铈纳米颗粒不仅能改善硅烷涂层的屏障属性，而且可用于存储铈离子，当涂层出现局部破损时，铈离子从纳米颗粒中释放出来，在阴极区沉淀，阻碍阴极反应，减少腐蚀。本文首先确定硅烷的水解工艺条件，使用 BTESPT 和 VTES 制备单一硅烷膜和双硅烷膜，并在前人的研究基础上掺杂各种缓蚀剂和稀土盐制备复合膜，研究各种硅烷膜在 3.5%NaCl溶液中对镀锌钢的腐蚀防护性能，以选择合适的缓释剂和较简单的工艺条件制备具有良好防腐蚀性能的硅烷膜。

1　实验

1.1　镀锌钢基体前处理

镀锌钢板裁剪成 1 cm×4 cm，在室温下，先用无水乙醇超声清洗 15 min，洗掉镀锌钢表面的油脂和杂物。而后用去离子水清洗干净，再使用 1 mol/L 的 NaOH 碱液超声清洗 30 s，温度 46 ℃，活化镀锌钢表面。最后再用去离子水清洗干净，吹干，准备镀膜。

1.2　硅烷钝化膜的制备

1.2.1　单一 BTESPT 硅烷钝化膜的制备

V_{BTESPT}:$V_{去离子水}$:$V_{无水乙醇}$ =5:14:81，pH=4.0，室温水解，搅拌 3 h 后静置 2 d。经过预处理的镀锌钢基体放入水解 2 d 的 BTESPT 溶液中浸泡 20 min，取出吹干，放进烘箱中烘干，固化温度 100 ℃，固化时间 30 min。

1.2.2　单一 VTES 硅烷钝化膜的制备

通过测量溶液电导率的方法确定 VTES 的最佳水解条件为：VTES 的体积分数为 7%，醇水体积比 30:70，溶液 pH=4.5，水解时间 2 d。将经过预处理的镀锌钢基体浸泡在 VTES 水解溶液中 20 min，取出吹干，固化时间 30 min，考察不同固化温度对 VTES 钝化膜的耐蚀性的影响。

1.2.3　双层硅烷钝化膜的制备

镀锌钢基体经过预处理，浸泡在 BTESPT 水解溶液中 20 min，取出吹干，放入 VTES 水解溶液中

浸泡 20 min，取出吹干，放入恒温干燥箱 100 ℃干燥 30 min，记为 BTESPT+VTES。顺序调换，先浸泡在 VTES 水解溶液中 20 min，取出吹干，再浸泡在 BTESPT 水解溶液中 20 min，固化成膜温度 100 ℃，时间 30 min，记为 VTES+BTESPT。

1.2.4　硅烷-铈盐复合膜的制备

单一铈盐钝化膜。0.01 mol/L $Ce(NO_3)_3$，30%（质量分数）H_2O_2 的含量为 15 mL/L，溶液 pH=3，镀锌钢试样室温下在溶液中浸泡 3 min，固化温度 100 ℃，时间 30 min。

先硅烷钝化再铈盐钝化。试样先进行单一 BTESPT 硅烷钝化，再在铈盐溶液中浸泡 3 min，取出吹干，固化温度 100 ℃，时间 30 min。

先铈盐钝化再硅烷钝化。试样在铈盐溶液中浸泡 3 min，再单一硅烷钝化，取出吹干，固化温度 100 ℃，时间 30 min。

硅烷和铈盐一起混合水解之后再钝化。配制 BTESPT 水解溶液，再加 0.01 mol/L $Ce(NO_3)_3$，搅拌均匀后静置 2 d 后，试样浸泡 20 min，取出吹干，固化温度 100 ℃，时间 30 min。

1.2.5　掺杂缓蚀剂改性硅烷膜制备

制备单一硅烷水解溶液，用 3,5 二硝基苯甲酸替换无水乙酸调节溶液 pH 值，钝化成膜；

在 4 份水解充分的 BTESPT 硅烷溶液中分别加入 0.01 mol/L 硫脲、0.01 mol/L 十二烷基苯磺酸钠、0.01 mol/L 吡咯和 0.01 mol/L 苯胺，钝化成膜。

1.3　耐蚀性表征方法

1）硫酸铜点滴试验。硫酸铜的质量分数为 5%，记录镀锌钢基体上硫酸铜液滴内开始出现黑色斑点的时间，每片基体上的三滴液滴出现黑色斑点的时间取平均值，即为此样品的耐硫酸铜腐蚀的耐蚀时间。

2）电化学方法。用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660D 电化学工作站，采用三电极体系对硅烷膜钝化的镀锌钢进行测试。工作电极是钝化试样，有效面积为 1 cm^2，辅助电极是铂片，参比电极为饱和甘汞电极，采用盐桥与测试系统连接。将钝化试样浸入 3.5%的 NaCl 溶液中 30 min，待开路电位稳定后进行交流阻抗（EIS）和极化曲线测试。EIS 频率范围为 10^5~10^{-2} Hz，交流电压振幅为 5 mV，在开路电位下测试。极化曲线测试相对开路电位的扫描电位是±250 mV，扫描速率为 1 mV/s。

2　结果与讨论

图 1 可以看出，BTESPT 钝化试样阳极极化曲线在空白试样的上方，阴极极化曲线在空白试样的下方，说明阳极和阴极反应同时受到了抑制，腐蚀物质被有效地阻挡而不能侵蚀镀锌钢板，这就是硅烷钝化膜的物理屏障作用。极化曲线拟合结果见表 1，BTESPT 试样的自腐蚀电流密度比空白试样要低一个数量级，耐蚀性提高。硫酸铜点滴实验，空白试样为 7.5 s，BTESPT 钝化膜的变黑时间远远高于空白试样，为 1520 s。以上测试结果表明，BTESPT 硅烷钝化膜对镀锌钢板有很好的耐蚀性。

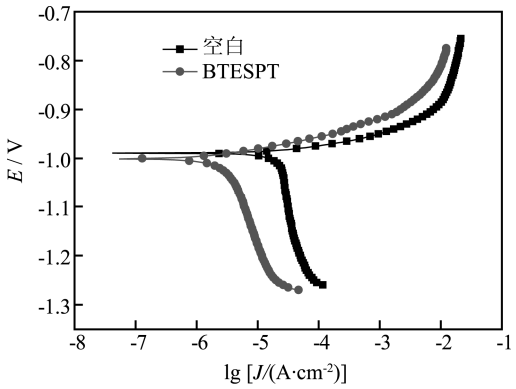


图 1　经 BTESPT 钝化的试样与空白试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of BTESPT silane film and galvanized steel in 3.5%NaCl solution

表 1　经 BTESPT 钝化的试样与空白试样在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀电化学参数

Tab.1 The corrosion electrochemical parameters of silane film and galvanized steel in 3.5%NaCl solution

试样	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/(A·cm^{-2})
空白	−1.3149	9.779×10^{-5}
BTESPT	−1.3099	7.780×10^{-6}

图 2 为不同固化温度的 VTES 钝化膜在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线和交流阻抗。从图 2 可以看出，阳极极化曲线相差不大，阴极极化曲线有明显差异。相同极化电位，固化温度为 100 ℃的试样的阴极极化曲线对应的电流最小，阴极反应被抑制，对耐蚀最有利。从容抗弧度的大小比较耐蚀性的差异，温度从 60 ℃到 120 ℃，100 ℃时的容抗弧半径最大，说明此时的钝化膜耐蚀性最强。所以固化成膜最佳固化温度为 100 ℃。

双层硅烷膜的极化曲线与拟合结果见图 3。从图 3 可以看出，先 BTESPT 再 VTES 钝化的双层硅烷膜的耐蚀性能最好，对阴阳极极化都有非常明显的阻滞作用。 根据表 2，双层硅烷钝化膜的耐蚀性能均优于单层钝化膜，BTESPT+VTES 双层膜的 J_{corr} 仅为 3.512 μA/cm^2，比空白试样下降了约 30 倍。虽然 VTES 钝化试样的腐蚀电流密度（9.931 μA/cm^2）略大于 BTESPT，但因为 VTES 水解液中的乙醇用量较少，故较经济。

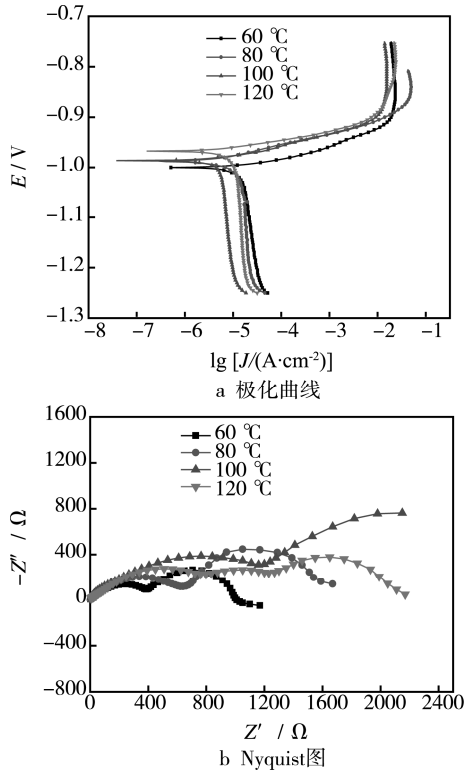


图 2　不同固化温度的 VTES 钝化膜极化曲线和 Nyquist 图

Fig.2 Polarization curves and nyquist plot of silane film under different curing temperature

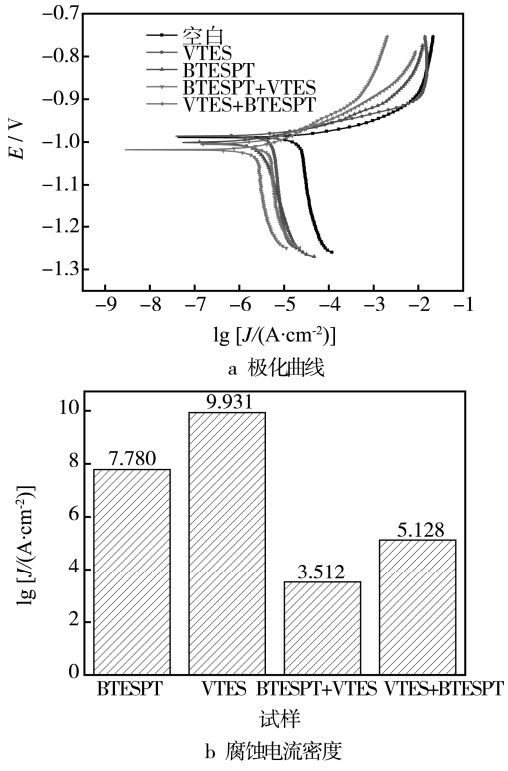


图 3　双层硅烷膜、单一硅烷膜和空白试样在 3.5%氯化钠溶液中的极化曲线与腐蚀电流密度

Fig.3 Polarization curves (a) and corrosion current densities (b) of different silane film in 3.5%NaCl

图 4 为铈盐对硅烷钝化膜耐蚀性的影响，单一铈盐钝化膜的 J_{corr} 与空白试样相当，耐蚀性很低，先硅烷钝化再铈盐溶液浸泡和先铈盐溶液浸泡再硅烷钝化这两种钝化方式的自腐蚀电流接近，且都比单一硅烷膜的大，说明较低浓度的铈盐处理并不会改善硅烷膜的耐腐蚀性能。但是，硅烷与铈盐混合水解后再对镀锌钢基体钝化，其自腐蚀电流 J_{corr} 为 2.264 μA/cm^2，小于单一硅烷膜，与 BTESPT+VTES 双层膜的 J_{corr} 相近，耐蚀性得到提高，所以硅烷-铈盐复合膜的制备应该是将硅烷和铈盐先混合，等水解充分后再钝化，硝酸铈填充于硅烷膜的孔隙内，有利于耐蚀性的提高。

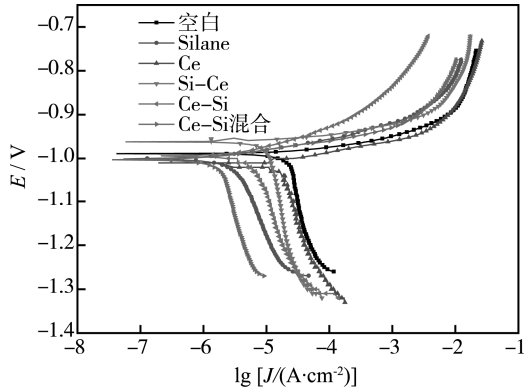


图 4　硅烷–铈盐复合膜与空白试样的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of silane-Ce composite film

图 5 为掺杂不同缓蚀剂改性硅烷膜的极化曲线。从图 5 可以发现，虽然所有试样的腐蚀速率都小于空白式样，但是在硅烷中掺杂缓蚀剂硫脲、十二烷基苯磺酸钠和苯胺，腐蚀速率反而比单一硅烷膜的大。改用 3,5 二硝基苯甲酸替换无水乙酸调节 pH，制得的钝化膜阳极极化电流明显减小，3,5 二硝基苯甲酸是阳极抑制剂，而硝酸铈是阴极抑制剂。掺杂吡咯试样的自腐蚀电流密度最小，为 1.601 μA/cm^2，并且吡咯对阴极和阳极都有抑制作用。因此，当腐蚀性物质到达金属表面，单独的硅烷膜对缺陷处不再提供保护作用时，掺杂缓蚀剂改性的硅烷膜可以通过缓释剂与锌离子生成配位键，在锌

表面形成络合物，提高膜的耐腐蚀性能。

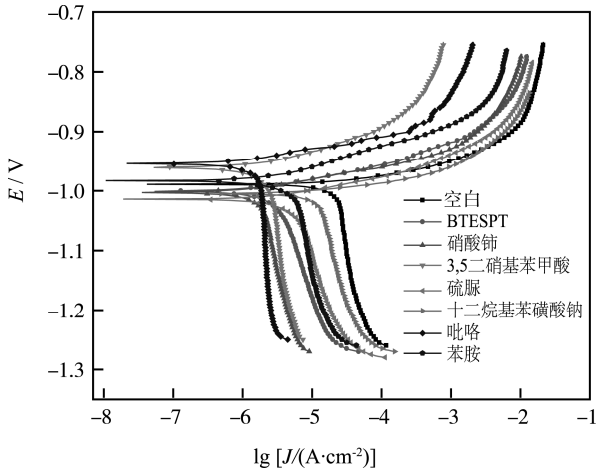


图 5　掺杂不同缓蚀剂硅烷钝化膜的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of silane film doped with different corrosion inhibitors

3　结论

1）镀锌钢表面在最佳条件下制备的单一 BTESPT 硅烷钝化膜的耐蚀性能稍优于 VTES 硅烷钝化膜，但是 VTES 钝化液中的乙醇用量少，更经济。双层硅烷膜的耐蚀性优于单层硅烷膜，先 BTESPT 再 VTES 处理的双层硅烷膜的耐蚀性最好。

2）将硅烷和铈盐先混合，等水解充分后再钝化制备硅烷-铈盐复合膜，有利于提高膜的耐蚀性。

3）配置硅烷溶液时用 3,5 二硝基苯甲酸调节 pH 值，以提高硅烷膜的耐蚀性能。

4）掺杂缓蚀剂会改变硅烷膜的耐蚀性能，在本文选用的几种缓蚀剂中，吡咯缓蚀效果最好。

参考文献

[1] WANG L, LIU C, YU H, et al. Structure and Corrosion Resistance of a Composite γ-Amino Propyl Triethoxy Silane and γ-Glycidoxy Propyl Trimethoxy Silane Conversion Coating on Galvanized Steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2012, 19(11): 46—51.

[2] 龚利华, 朱玉巧, 程东亮. 镀锌钢板表面有机硅烷钝化膜的耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2011, 40(1): 34—36.
GONG Li-hua, ZHU Yu-qiao, CHENG Dong-liang. Corrosion Resistance of Organosilane Passive Film Formed on Galvanized Steel[J]. Surface Technology，2011,40(1): 34—36.

[3] PALANIVEL V, ZHU D, VAN OOIJ W J. Nanoparticle-Filled Silane Films as Chromate Replacements for Aluminum Alloys[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47(3/4): 384—392.

[4] 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. Progress in Organic Coatings, 2006, 57(1): 67—77.

[5] ZANDI Z R, VERBEKEN K, FLEXER V, et al. Effects of Ceria Nanoparticle Concentrations on The Morphology and Corrosion Resistance of Cerium-Silane Hybrid Coatings on Electro-Galvanized Steel Substrates[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 145(3): 450—460.

[6] MOTTE C, POELMAN M, ROOBROECK A, et al. Improvement of Corrosion Protection Offered to Galvanized Steel by Incorporation of Lanthanide Modified Nanoclays in Silane Layer[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(2): 326—333.

[7] KOLTSOV A, CORNU M, LOISON D. Characterization by Different Analytical Techniques of SiO_2 and Silane Thin Films Deposited on Rough Hot-Dip Galvanized Steel Surfaces[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(11/12): 2759—2768.

[8] SERÉ P R, BANERA M, EGLI W A, et al. Effect on Temporary Protection and Adhesion Promoter of Silane Nanofilms Applied on Electro-galvanized Steel[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives. 2016, 65: 88—95.

[9] 张振海, 叶鹏飞, 徐丽萍, 等. 热镀锌板表面无机组分与有机硅烷复合钝化膜[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 14—17.
ZHANG Zhen-hai, YE Peng-fei, XU Li-ping，et al. Inorganic Component-Organic Silane Composite Passivation Film Performance on the Hot-dip Galvanized Steel Surface[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 14—17.

[10] 鲁道荣, 周洋, 桂宏亮. 热镀锌钢表面复合纳米材料硅烷膜的耐蚀性能[J]. 材料热处理学报, 2013(12): 166—170.
LU Dao-rong, ZHOU Yang, GUI Hong-liang. Corrosion Resistance of Silane-Based Composite Nano-materials Film on Surface of Hot Dip Galvanised Steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013(12): 166—170.

[11] 田飘飘, 徐丽萍, 张振海, 等. 镀锌板硅烷-硝酸锆复合转化膜的性能与表征[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 71—76.
TIAN Piao-piao, XU Li-ping, ZHANG Zhen-hai, et al. Performance and Characterization of Silane-Zirconium Nitrate Composite Conversion Coating on the Galvanized Sheet[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 71—76.

[12] 飘飘, 张振海, 徐丽萍, 等. 氟钛酸改性复合有机硅烷钝化膜及膜层性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 33—37.
TIAN Piao-piao, ZHANG Zhen-hai, XU Li-ping, et al. The Fluorine Titanate Modified Organic Silanes Passivation Film and It s Properties for Galvanized Steel Surface Coating[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 33—37.

[13] 牟世辉. 添加剂对电镀锌层烷氧基硅烷钝化膜电化学行为的影响[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 23—24.
MU Shi-hui. Effect of Different Additives on Electrochemistry Behaviour of Alkane Silane Film on the Galvanizing Coating[J]. Surface Technology, 2009, 38(3): 23—24.

[14] MONTEMOR, M F, PINTO R, FERREIRA M G S. Chemical Composition and Corrosion Protection of Silane Films Modified with CeO_2 Nanoparticles[J]. Electrochimica Acta,2009,54: 5179—5189.