

## 氟钛酸改性复合有机硅烷钝化膜及膜层性能研究

田飘飘<sup>1</sup>, 张振海<sup>1</sup>, 徐丽萍<sup>1</sup>, 杨兴亮<sup>2</sup>, 张千峰<sup>1</sup>

(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]** 通过氟钛酸改性 KH858+KH580 混合硅烷, 配制出无铬钝化液, 将其涂覆在热镀锌板上, 经烘干、固化, 形成无铬钝化膜。测定了钝化膜的厚度、附着力和硬度; 通过中性盐雾试验, 研究了钝化膜的耐化学腐蚀性能; 通过 Tafel 极化曲线和 EIS 图谱, 表征了钝化膜的耐电化学腐蚀性能。结果表明: 钝化膜的平均厚度为 5.2  $\mu\text{m}$ , 附着力测试的被剥离面积为 3%, 硬度为 3H, 均满足国家标准, 符合工业生产要求; 此外, 钝化膜的耐化学腐蚀和耐电化学腐蚀性能优良, 相比于改性前, 其性能有较大提高。

**[关键词]** 镀锌钢板; 氟钛酸; 有机硅烷; 钝化膜; 耐腐蚀性能

**[中图分类号]** TG174.46

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)03-0033-05

## The Fluorine Titanate Modified Organic Silanes Passivation Film and It's Properties for Galvanized Steel Surface Coating

TIAN Piao-piao<sup>1</sup>, ZHANG Zhen-hai<sup>1</sup>, XU Li-ping<sup>1</sup>, YANG Xing-liang<sup>2</sup>, ZHANG Qian-feng<sup>1</sup>

(1. Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry,

Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China;

2. Technique Center, Ma'anshan Iron & Steel Co., Ltd., Ma'anshan 243000, China)

**[Abstract]** The chrome-free passivation film was made from mixed silane KH858 and KH580 modified by fluorine titanate, which was coated on the surface of hot dip galvanized steel following drying and curing. The thickness, adhesion, hardness of film were tested; The neutral salt spray testing was done to research the resistance to chemical corrosion of the passive film. The anti-electrochemical resistance of the surface film was characterized by using Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectrum techniques. The results showed that the average film thickness was 5.2  $\mu\text{m}$ , the film stripped area was 3% and the film hardness was 3H, which may meet with the national standard and industrial production requirements. Furthermore, the film's anti-corrosion to chemistry and electrochemistry was excellent. The performance of organic silane composite passivation film modified by fluorine titanate was obviously better than the film without any modification.

**[Key words]** hot dip galvanized steel; fluorine titanate; organic silane; passivation film; anti-corrosion resistance

目前,热镀锌板大量应用于建筑、家电、汽车、机械和电子等行业。锌层性质活泼,容易被空气中的氧气、 $\text{CO}_2$  和水蒸气等物质腐蚀,因此需要对其表面进行钝化处理<sup>[1-3]</sup>。传统工艺采用  $\text{Cr}^{6+}$  进行钝化,但欧盟 RoHS 指令颁布以后, $\text{Cr}^{6+}$  的使用受到严格控制,并且从 2006 年 7 月 1 日起,出口到欧盟的所有电子产品都要求零铬化。国内的专家及学者为生产出既能符合工业要求,又能满足环保规定的新型钝化产品,对镀锌板的无铬钝化进行了大量研究。

文中采用氟钛酸改性复合硅烷的方法,拟研制出新型的环保无铬钝化处理液。钝化液中的无机组分氟钛酸具有用量小、毒性弱以及无污染等优越性能<sup>[4-5]</sup>,而有机硅烷也属于具有环保性能的新型钝化液组分。氟钛酸改性复合硅烷之后,形成的氟钛酸改性硅烷钝化液性能稳定,可在镀锌板表面形成附着力好、硬度高且耐蚀性优良的钝化膜,不但能满足工业生产及用户的需求,而且能解决  $\text{Cr}^{6+}$  对环境的污染问题。

**[收稿日期]** 2013-01-12; **[修回日期]** 2013-02-25

**[基金项目]** 科技部 863 计划新材料研究专题(2009AA03Z529)

**[作者简介]** 田飘飘(1989—),女,山东聊城人,硕士生,主攻金属表面转化膜。

**[通信作者]** 张千峰(1966—),男,安徽和县人,教授,博士生导师,主要研究方向为应用材料化学。

## 1 试验

### 1.1 配制钝化液及制备钝化膜

将无水乙醇和去离子水按质量比为 4:1 混合,作为溶剂,用稀醋酸调节 pH 至 3~4。在溶剂中添加一定量的 KH858(双( $\gamma$ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物)和 KH580( $\gamma$ -硫丙基三乙氧基硅烷),KH858 和 KH580 质量比为 1:2,搅拌过程中,加入一定量稀释后的氟钛酸溶液(氟钛酸由 Alfa 公司生产),用少量 30%(质量分数)的  $H_2O_2$  做氧化剂,搅拌 4 h 后,得到氟钛酸改性的复合硅烷钝化液。

所用 SGCC 型热镀锌板由马鞍山钢铁股份有限公司生产,厚度为 0.75 mm,锌层质量为  $100\text{ g/m}^2$ ,加工尺寸为  $2.5\text{ cm}\times 6.0\text{ cm}$ 。先用丙酮溶液对镀锌板表面进行清洗,以除去油脂,再用硅酸钠和氢氧化钠质量比为 3:1 的碱液进行表面清洗,使镀锌板表面的锌活化,最后用去离子水洗净。将所配制的钝化液均匀滴在已处理的镀锌板表面,先在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  条件下烘烤 60 s,用吸水纸吸干表面固化残留的钝化液,再在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  条件下烘干(约 30 min),即得表面钝化的镀锌板。

作为对比,采用相同的方法,配制未用氟钛酸改性的复合硅烷钝化液,并制得钝化镀锌板。

### 1.2 钝化膜性能测试

1) 厚度。室温下,在钝化镀锌板表面测 3 个点,取平均值作为钝化膜厚度。

2) 附着力。参照 GB/T 9286—1998,用美工刀在钝化膜表面画格(约  $1\text{ mm}^2$ ),深度达到锌层表面,用

表 1 钝化膜厚度、附着力及硬度

Tab. 1 The thickness, adhesion and hardness of passivation film

钝化膜	厚度/ $\mu\text{m}$				附着力/%				硬度/H			
	1	2	3	平均值	1	2	3	平均值	1	2	3	平均值
未加氟钛酸改性	4.6	5.0	4.8	4.8	5	4	6	5	2	1	2	2
氟钛酸改性	5.4	5.2	5.0	5.2	3	4	2	3	2	3	3	3

两种钝化膜的厚度都满足“钝化膜厚度在  $5\text{ }\mu\text{m}$  左右”的要求。说明这两种钝化膜既可保证性能,又不至于提高涂装成本。

钝化膜被剥离的面积均小于 5%,表明这两种膜层的附着力都能达到 1 级<sup>[7]</sup>。此外,氟钛酸改性硅烷膜的附着力比未改性的硅烷膜更好,这是由于氟钛酸在酸性条件下可水解,Ti 与羟基形成四配位的化合物,加热则脱水形成  $TiO_2$ ,而  $TiO_2$  表面会吸附羟基,与镀锌板表面的羟基缩合脱水,形成  $Ti-O-Zn$  键,使钝化膜与镀锌板表面的结合力增大。

两种钝化膜的硬度均  $\geq 2H$ ,满足 GB/T 6739—

3M 胶带剥离,以剥离面积所占的百分比评价附着性能。

3) 硬度。参照 GB/T 6739—2006,用 QHQ 型涂膜铅笔划痕硬度仪进行测定。用砂纸将 6B 到 6H 铅笔磨至端面平整、边缘锐利,让铅笔与钝化膜成  $45^\circ$  角,以  $1\text{ cm/s}$  的速率在钝化膜膜面上推压,以笔芯不断折为度,移动距离不低于 7 cm,同一硬度标号的铅笔重复试验 3 遍。

4) 耐中性盐雾性能。参照 GB/T 10125—1997 进行中性盐雾试验,试样与盐雾架垂直方向呈  $30^\circ$  放置,喷雾采用  $50\text{ g/L}$  的 NaCl 溶液,pH =  $7\pm 0.5$ ,试验箱内温度为  $(35\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ ,沉降量低于  $2\text{ mL}/(80\text{ cm}^2\cdot\text{h})$ 。分别连续喷雾 24,48,72 h 后,以试样产生白锈的面积百分数为依据,评价钝化膜的耐蚀性。

5) Tafel 极化曲线和交流阻抗谱(EIS)。采用 CHI660D 系列三电极体系电化学工作站进行测定,工作电极为暴露面积  $1\text{ cm}^2$  的钝化镀锌板,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为  $1\text{ cm}^2$  的铂丝网<sup>[6]</sup>。腐蚀介质为  $50\text{ g/L}$  的 NaCl 溶液,测试前,腐蚀介质通氮气 8 min,测定温度为室温。动电位扫描速率为  $1\text{ mV/s}$ ,EIS 测试的频率范围为  $10^5\sim 10^{-2}\text{ Hz}$ 。Tafel 试验数据采用电化学分析仪附带软件,用外推法进行处理;EIS 数据采用 Z-SimpWin 软件进行拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钝化膜物理性能

钝化膜厚度、附着力及硬度的测试结果见表 1。

2006 要求,符合生产标准。氟钛酸改性硅烷膜的硬度比未改性的硅烷膜大,这是由于氟钛酸在酸性条件下水解,最终在钝化膜中以  $TiO_2$  形式存在,而  $TiO_2$  具有较高的硬度<sup>[8]</sup>,可以增大钝化膜的硬度。

### 2.2 耐中性盐雾性能

如图 1 所示,在试验时间相同的条件下,镀锌板、未改性硅烷膜、氟钛酸改性硅烷膜的腐蚀面积依次减少,膜层外观均匀性依次增加,说明耐腐蚀性能依次增强。未钝化镀锌板试验 48 h,几乎被完全腐蚀,而两种钝化膜试验 72 h,腐蚀面积相对未钝化镀锌板 48 h 时有明显改善,且氟钛酸改性硅烷膜的外观更加光亮。

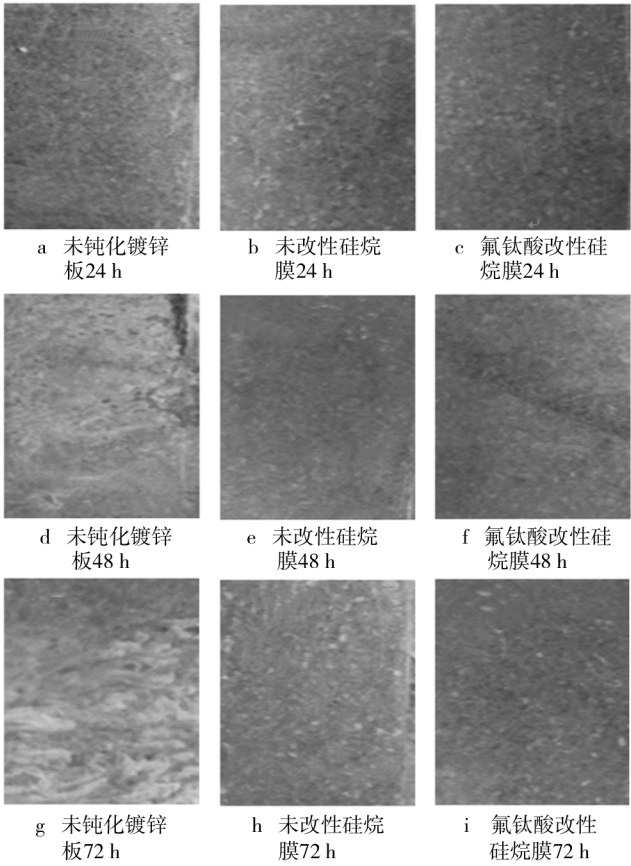


图 1 中性盐雾试验后的形貌

Fig. 1 The morphology after salt spray testing

从表 2 可以看出,未钝化镀锌板经过 48 h 盐雾试验后,近 95% 的面积被腐蚀,72 h 后表面的锌层完全脱落;未改性硅烷膜 72 h 后,表面被腐蚀的面积为 25% ~ 30%,相比于未钝化镀锌板,耐腐蚀性能已经明显提高,但仍然满足不了国标要求,因此需对其性能进行改进。改进后的氟钛酸改性硅烷膜经过 72 h 的中性

表 2 中性盐雾试验结果

Tab. 2 The test results of neutral salt spray testing

试样	腐蚀面积/%		
	24 h	48 h	72 h
未钝化镀锌板	40 ~ 50	70 ~ 95	100
未改性硅烷膜	4 ~ 8	9 ~ 20	25 ~ 30
氟钛酸改性硅烷膜	0 ~ 1	1 ~ 3	3 ~ 5

表 3 Tafel 极化曲线数据

Tab. 3 The data of Tafel polarization curves

试样	腐蚀电位/V	自腐蚀电流密度 / (A · cm <sup>-2</sup> )	极化电阻 / (Ω · cm <sup>-2</sup> )	阴极斜率	阳极斜率
未钝化镀锌板	-1.022	4.901×10 <sup>-4</sup>	87	3.169	3.062
未改性硅烷膜	-1.006	3.178×10 <sup>-5</sup>	1775	4.303	4.082
氟钛酸改性硅烷膜	-1.027	6.559×10 <sup>-6</sup>	4574	5.636	4.909

Tafel 极化曲线测试表明,未改性硅烷膜对镀锌板有明显的保护作用,能很好地阻止腐蚀介质的侵蚀,经过氟钛酸改性之后,耐电化学腐蚀的效果更好,对腐蚀

盐雾试验,表面被腐蚀的面积仅为 3% ~ 5%,相比于改性前的硅烷膜,其耐腐蚀性能明显提高,满足 GB/T 10125—1997 中无铬钝化膜耐中性盐雾试验的要求。氟钛酸改性硅烷膜之所以有如此好的耐腐蚀性,是由于氟钛酸经水解、再加热固化脱水后,形成的 TiO<sub>2</sub> 颗粒均匀地填充在硅烷膜的空隙中,使整个膜层更加均匀致密,有效地阻止了盐雾与镀锌板表面的接触。

综上分析,经过氟钛酸改性的硅烷复合膜,耐腐蚀性能优良,能满足国标要求,达到工业生产标准,符合用户的需求。

2.3 Tafel 极化曲线和 EIS 谱分析

2.3.1 Tafel 极化曲线

Tafel 极化曲线测试结果见图 2。相比于未钝化镀锌板,两种硅烷膜的自腐蚀电流都明显降低,且氟钛酸改性硅烷膜在极化电压条件下的自腐蚀电流更低,这说明该钝化膜能有效阻碍电流通过,能很好地阻止腐蚀介质的渗透,更好地起到保护镀锌板的作用。两种硅烷膜的极化曲线向腐蚀电流减小的方向移动,说明阳极反应 ( $Zn-2e=Zn^{2+}$ ) 和阴极反应 ( $2H_2O+O_2+4e=4OH^-$ ) 同时被抑制<sup>[9]</sup>,且对阴极极化反应抑制的效果更明显。

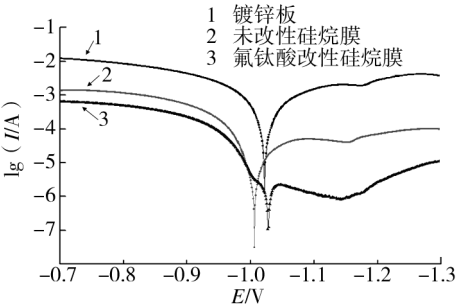


图 2 Tafel 极化曲线

Fig. 2 Tafel polarization curve

由表 3 数据可以看出,未钝化镀锌板、未改性硅烷膜、氟钛酸改性硅烷膜的自腐蚀电流密度依次降低约 1 个数量级,后两者的极化电阻明显提高。阴极斜率的增幅比阳极斜率大,这说明膜层对阴极极化的抑制能力更强,与图 2 的分析结果一致。

介质的抑制能力更强。

2.3.2 EIS 图谱

从 Nyquist 图谱(图 3)中可以看出,相对于未钝化



镀锌板,两种硅烷膜的阻抗值均有较大提高,且氟钛酸改性硅烷膜的阻抗值明显高于未改性硅烷膜。阻抗值的大小表示膜层阻碍电荷转移的能力强弱,因此可以认为,氟钛酸改性硅烷膜对腐蚀介质的阻抗能力最强。这是由于氟钛酸最终形成的锐钛型  $\text{TiO}_2$  颗粒均匀地填充在硅烷膜的空隙中,而锐钛型  $\text{TiO}_2$  具有较低的介电常数,能阻碍电荷的移动,因此形成的钝化膜耐腐蚀性能最好<sup>[10]</sup>。

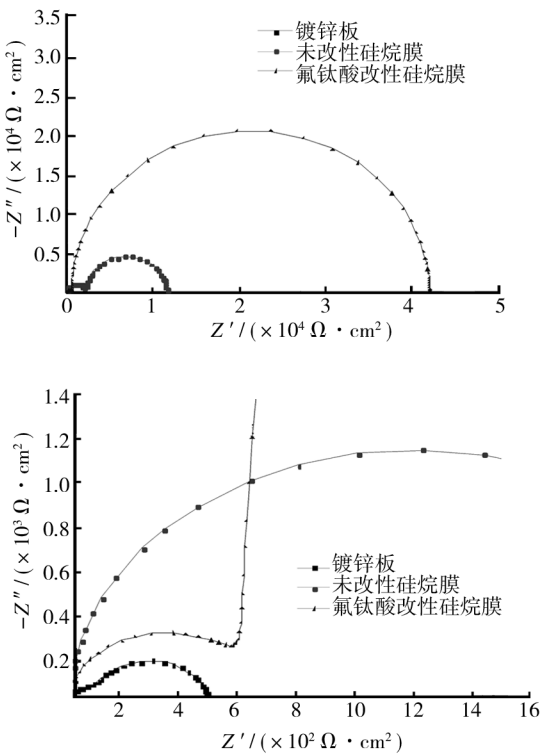


图3 Nyquist图

Fig. 3 The Nyquist spectra

从阻抗-频率图谱(图4a)中可以看出,在高频端,两种硅烷膜的阻抗值随频率的减小而快速上升,而未钝化镀锌板的阻抗值上升较慢,这说明两种硅烷膜对腐蚀介质的阻挡能力强,防腐蚀效果好,而未钝化镀锌板的防腐蚀性能很差,表面易被腐蚀。在 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 时,氟钛酸改性硅烷膜的阻抗值大于未改性硅烷膜,说明经过氟钛酸改性后,硅烷膜的耐电化学腐蚀性能明显提高,对腐蚀介质的阻碍能力增强,性能更加优良。从相角-频率图谱(图4b)中可以看出,两种膜层的相角都高于未钝化镀锌板,氟钛酸改性硅烷膜的相角在高频端略低于未改性硅烷膜,而在中频端却明显高于未

改性硅烷膜,这说明钝化后的硅烷膜表面较平整,致密性较高,能达到阻碍腐蚀介质的作用,经过氟钛酸改性后,这一作用更加明显。综上分析,硅烷复合钝化处理能很好地提高镀锌板的耐腐蚀性能<sup>[11]</sup>,用氟钛酸对硅烷进行改性后,形成的膜层性能更加优良,对金属表面电荷转移的抑制性能更好,耐腐蚀性能更强。

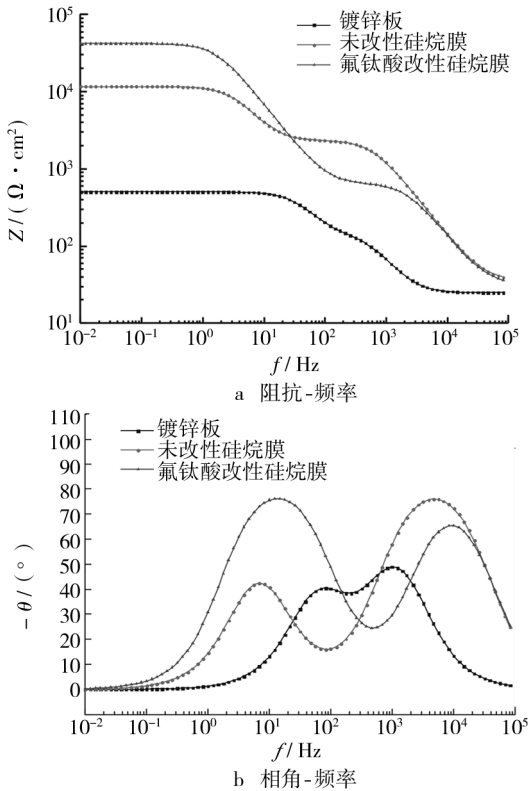


图4 Bode图谱

Fig. 4 The Bode spectra

图5是EIS拟合等效电路,其中的 $R_s$ 是腐蚀溶液的电阻,CPE<sub>1</sub>-T是钝化膜与镀锌板之间的电容, $R_c$ 是钝化膜的电阻,CPE<sub>2</sub>-T是电化学反应的双电层电容, $R_{ct}$ 是电荷转移电阻<sup>[12]</sup>。由该图拟合出的交流阻抗数据见表4。

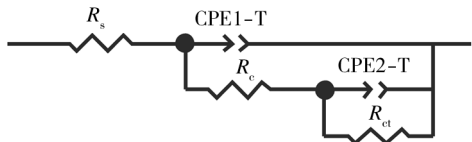


图5 EIS拟合等效电路

Fig. 5 The EIS fitting equivalent circuit

表4 EIS测试数据

Tab. 4 The data of EIS testing

试样	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_1\text{-T}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_2\text{-T}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
未钝化镀锌板	24.83	$2.645 \times 10^{-6}$	150.3	$1.227 \times 10^{-5}$	328.1
未改性硅烷膜	35.81	$1.161 \times 10^{-7}$	2344	$5.540 \times 10^{-6}$	9265
氟钛酸改性硅烷膜	32.43	$1.223 \times 10^{-7}$	6515	$2.218 \times 10^{-6}$	41 390

从表 4 数据可以看出,三种试样的  $R_c$  值相差不大,两种硅烷膜的  $CPE_1-T$  比未钝化镀锌板低 1 个数量级,未改性硅烷膜的  $R_c$  值明显高于镀锌板,氟钛酸改性硅烷膜的  $R_c$  值更大。这说明经复合硅烷钝化处理后,镀锌板表面不平整的部位得到很好的填充,氟钛酸改性后,引入的无机组分  $Ti^{4+}$  在加热固化过程中形成  $TiO_2$  颗粒,均匀地填充在硅烷膜的空隙中,使整个膜层更加均匀致密<sup>[13-15]</sup>,能有效抑制膜层表面的微电化学反应,从而耐腐蚀性能得到很大提高。镀锌板、未改性硅烷膜、氟钛酸改性硅烷膜的  $CPE_2-T$  值依次减小,说明电化学反应的能力减弱; $R_{ct}$  值依次明显增大,说明膜层对电荷转移的阻碍能力明显增大,氟钛酸改性硅烷膜的  $R_{ct}$  值相对于镀锌板提高了 125 倍。由以上分析可知,硅烷复合钝化可使镀锌板表面形成一层优良的钝化膜,经氟钛酸改性后,膜层更加致密,对腐蚀介质的阻抗能力更强,耐腐蚀性能更加优良。

### 3 结论

对热镀锌板进行氟钛酸改性的硅烷钝化,钝化膜厚度为  $5.2\ \mu m$ ,硬度为 3H,附着力测试中膜层被剥离面积为 3%,表明得到的膜层能满足工业生产要求。经过 72 h 的中性盐雾试验后,氟钛酸改性硅烷膜表面被腐蚀的面积仅为 3%~5%。电化学 Tafel 极化曲线和交流阻抗测试结果也同样表明,氟钛酸改性硅烷钝化液处理热镀锌板得到的膜层表面更加致密,对腐蚀介质的阻碍能力更强,耐腐蚀性能更优。

本文所配制的钝化液完全无铬,可满足欧盟 RoHS 指令要求,符合工业生产目标,有望替代传统的铬酸盐钝化技术。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 彭天兰,满瑞林,徐斌,等. 硅烷  $\gamma$ -APS 协同稀土镧钝化镀锌钢板的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2008,20(5): 350—352.
- [2] 何世权,钟辉,刘飞,等. 热浸镀锌钢板钼酸盐复合钝化膜的耐腐蚀性能[J]. 兰州理工大学学报,2011,37(1):14—16.

(上接第 4 页)

- [20] VAN GILS S, LE PEN C, HUBIN A, et al. Electropolishing of Copper in  $H_3PO_4$  [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(3): C175.
- [21] KUNG T-M, LIU C-P, CHANG S-C, et al. Effect of Cu-ion Concentration in Concentrated  $H_3PO_4$  Electrolyte on Cu Electrochemical Mechanical Planarization [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(7): H763.

- [3] 王雷,刘常升,安成强. 镀锌层无机组分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.
- [4] 刘洪锋,何明奕,王胜民,等. 热镀锌层钛盐钝化膜耐蚀性能的研究[J]. 材料热处理技术,2011(18):138—140.
- [5] 王典,刘建国,殷跃军,等. 钛添加剂对无铬达克罗防护性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2009,21(4):426—428.
- [6] 郑利云,曹发和,刘文娟,等. Q235 钢在模拟自然环境下失效行为的电化学研究[J]. 装备环境工程,2011,8(4): 8—15.
- [7] BAJAT J B, MILOSEV I, JOVANOVIĆ Z, et al. Studies on Adhesion Characteristics and Corrosion Behaviour of Vinyltriethoxysilane/Epoxy Coating Protective System on Aluminium [J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 3508—3517.
- [8] 刁显珍. 二氧化钛薄膜材料的制备及其性能研究[J]. 功能材料,2011,42(增刊 2):280—281,26.
- [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] LAVIGNE O, DUMONT A, NORMAND B, et al. The Effect of Nitrogen on the Passivation Mechanisms and Electronic Properties of Chromium Oxide Layers [J]. Corrosion Science, 2011, 53: 2087—2096.
- [11] 曾恩,张三平,周学杰,等. 热镀锌板表面硅烷处理耐蚀性能的研究[J]. 装备环境工程,2010,7(1):22—25.
- [12] GONZÁLEZ S, GIL M A, HERNÁNDEZ J O, et al. Resistance to Corrosion of Galvanized Steel Covered with an Epoxy-polyamide Primer Coating [J]. Progress in Organic Coating, 2001, 41: 167—170.
- [13] SUEGAMA P H, MELO H G, RECCO A A C, et al. Corrosion Behavior of Carbon Steel Protected with Single and Bi-layer of Silane Films Filled with Silica Nanoparticles [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 2850—2858.
- [14] RANGANATHA S, VENKATESHA T V, VATHSALA K. Development of Electroless Ni-Zn-P/Nano- $TiO_2$  Composite Coatings and Their Properties [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(24): 7377—7383.
- [15] SHIBLI S M A, CHACKO F. Development of Nano  $TiO_2$ -incorporated Phosphate Coatings on Hot Dip Zinc Surface for Good Paintability and Corrosion Resistance [J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 3111—3117.

- [22] TRIPATHI A, SUNI I I, LI Y, et al. Cu Electrochemical Mechanical Planarization Surface Quality [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(7): H555.
- [23] JORCIN J-B, ORAZEM M E, PÉBÈRE N, et al. CPE Analysis by Local Electrochemical Impedance Spectroscopy [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(8/9): 1473—1479.