

硅烷无铬钝化膜的耐腐蚀性能及成分探究

冯瑞沁¹, 衣守志¹, 董世文², 闫婷婷¹, 焦斌¹

(1. 天津科技大学 材料科学与化学工程学院, 天津 300457;

2. 甘肃酒钢宏兴钢铁股份有限公司, 甘肃 嘉峪关 735100)

摘要: 目的 探究无铬钝化膜的微观形貌和成膜机理。方法 通过电化学实验评价钝化膜的耐腐蚀性能;通过扫描电镜观察钝化膜的微观形貌,探究其与耐腐蚀性之间的关系;通过 XRD,EDS,XPS 分析钝化膜的成分及组成。结果 电化学实验表明,镀锌板经钝化处理后,钝化膜抑制锌层的阳极反应,有效降低腐蚀速率。SEM 分析发现,钝化膜表面的平整度与其耐蚀性能无直接关系。XRD 不能用于分析该工艺钝化膜的元素及组成。EDS 和 XPS 分析结果表明,钝化膜主要含有 Zn,C,O,N,Si 等元素。结论 有机大分子构成钝化膜的主要骨架,SiO₂ 和硅酸盐等吸附于立体骨架结构中,形成一层致密的钝化膜,起到抑制锌层阳极反应的作用。

关键词: 无铬钝化膜; 镀锌板; 微观形貌; 电化学

中图分类号: TG174.46

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)06-0053-06

Study on Corrosion Resistance and Composition of Silane Chromium-free Passivation Film

FENG Rui-qin¹, YI Shou-zhi¹, DONG Shi-wen², YAN Ting-ting¹, JIAO Bin¹

(1. Institute of Materials Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Gansu Jiu Steel Group Hongxing Iron & Steel Co., Ltd, Jiayuguan 735100, China)

ABSTRACT: Objective To study the microstructure and film-forming mechanism of chromium-free passivation film. **Methods** The corrosion resistance property of passivation film was determined by electrochemical tests. The relationship between the smoothness of the passivation film and the corrosion resistant properties was evaluated by SEM analysis. The element and constitution of passivation film were analyzed by XRD, EDS and XPS tests. **Results** After passivating treatment of the galvanized sheet, the passivation film could restrain the anodic reaction of zinc layer and decrease the corrosion rate. There was no direct relationship between the smoothness of the passivation film and the corrosion resistant properties as shown by SEM analysis. The element and composition of passivation film could not be tested by XRD but could be analyzed by EDS and XPS. The passivation film mainly contained zinc, carbon, oxygen, nitrogen, silicon etc. **Conclusions** The organic macromolecules formed the main frame in which SiO₂ and silicate were absorbed. The unique combination formed a dense passivation film which could restrain the anodic reaction of zinc layer.

KEY WORDS: chrome-free passivating film; galvanized sheet; microstructure; electrochemical

收稿日期: 2014-06-24; 修订日期: 2014-07-28

Received : 2014-06-24; Revised: 2014-07-28

作者简介: 冯瑞沁(1989—),女,山西人,硕士研究生,主要研究方向为精细化学品合成及应用。

Biography: FENG Rui-qin(1989—), Female, from Shanxi, Master graduate student, Research focus: synthesis and application of fine chemicals.

通讯作者: 衣守志(1962—),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为海水预处理及水处理药剂制备与应用。

Corresponding author: YI Shou-zhi(1962—), Male, Ph. D., Professor, Doctoral tutor, Research focus: seawater pretreatment, preparation and application research on water disposal reagents.

镀锌是提高钢铁耐腐蚀能力的有效途径之一,已广泛应用于船舶、交通、电力、机械、家电等领域,但在潮湿环境下,镀锌板容易因化学和电化学腐蚀而产生白色或暗灰色的腐蚀产物。传统铬酸盐钝化工艺因膜层耐蚀性优良,工艺简便,成本低,在钝化领域占有主要地位,但该工艺中的六价铬有毒^[1]。随着人们环保意识的加强及欧盟 ROHS 指令的实施,研究无毒、经济、性能良好的钝化剂已经成为了一种趋势^[2]。

近年来,国内外在钼酸盐^[3-5]、钨酸盐^[6]、硅酸盐^[7-8]、稀土盐^[9-10]、有机类^[11-13]等钝化体系都取得了一定的成果。由于成本较高,无铬钝化板主要用于室内高档家电,如电脑、DVD、微波炉、洗衣机、冰箱等外板,洗衣机、冰箱、空调等冲压结构件。文中针对硅烷乳液钝化剂,主要评价钝化膜的耐腐蚀性能,分析钝化膜中元素的组成、含量和化学状态,对钝化机理及耐腐蚀机制进行初步探究,研究结果可对镀锌工艺的生产应用提供一定指导。

1 实验

1.1 镀锌板钝化

镀锌板试样取自国内某钢铁有限公司生产的热浸镀锌钢板,规格为 175 mm×90 mm,锌层的厚度不小于 5 μm ,无锌花。钝化流程为:镀锌板加工(毛刺处理)→自制碱液脱脂(40 $^{\circ}\text{C}$)→水洗→风干/冷风吹干→棒涂钝化处理→烘烤固化(120 $^{\circ}\text{C}$ 固化 22 s)。

碱液的配制方法为:称取 15 g Na_2CO_3 和 20 g Na_3PO_4 ,加入 1 L 水中,微热下溶解,再加入适量厨房清洁剂,搅拌均匀。水洗后,及时用冷风吹干,防止锌层被空气氧化,影响实验结果。为模拟实际生产线流程,钝化过程中采用美国翁开尔公司的 RDS(3[#])刮棒进行棒涂,使钝化剂均匀覆盖在样板表面。钝化剂的主要成分包括水溶性树脂、有机硅烷、硅烷乳液、缓蚀剂、添加剂等。常温下,钝化剂外观为乳白色液体,密度为 1.0 ~ 1.1 g/mL, pH 值为 3.0 ~ 5.0, NVC 为 12.5% ~ 14%,表面张力为 33.5 ~ 36.0 mN/m。

1.2 表征及性能检测

1) 采用 CHI660D 电化学工作站,对钝化试样和空白试样进行 Tafel 曲线及交流阻抗(EIS)测试,检验钝化膜的耐腐蚀性能。测试前对试样进行蜡封处理,预留 1 cm×1 cm 的工作面。测试在室温下进行,腐蚀

介质为 5% (质量分数) NaCl 溶液,采用三电极体系:试样为工作电极,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。测试时,先将钝化试样及空白试样在腐蚀介质中稳定 10 min。测 Tafel 极化曲线的起始电位为 -1.3 V,终止电位为 -0.9 V,扫描速率为 0.005 V/s;测交流阻抗(EIS)的基准电位为开路电位,扫描频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz。

2) 通过 JEOL-6380LV 扫描电子显微镜(SEM,上海精天电子仪器有限公司生产)对镀锌板的钝化膜进行微观形貌分析。

3) 采用 JSM-6490LV 型扫描电镜及其附带能谱仪(EDS)和 X 射线光电子能谱仪(XPS),OXFORD 型 X 射线衍射仪(XRD)和光电子能谱仪(XPS)分析钝化膜的组成及成分。

2 结果与分析讨论

2.1 厚度及盐雾试验结果

用 YCY-R40T 液压圆片冲样机将钝化试样裁剪成直径 50 mm 的圆片,然后用 MXF-2400 X 射线光谱仪进行膜厚分析。其中测量元素为 Si K α ,电压为 40 kV,电流为 70 mA,晶体为 PET,PHA 为 21-90。测得成品的钝化膜厚均在 0.6 ~ 1.0 g/m²。参照 GB/T 10125—2012 进行中性盐雾腐蚀试验,连续喷雾 96 h 后,试样产生白锈的面积为 2.7%,评级为 7 级。

2.2 电化学性能

2.2.1 Tafel 极化曲线

钝化试样和空白试样的 Tafel 曲线分析结果如图 1 所示,由极化曲线得到自腐蚀电位及自腐蚀电流密度,见表 1。从表 1 数据可知,镀锌板经钝化处理后,自腐蚀电位提高了 18 mV,变化不大;自腐蚀电流密度降低了约 2 个数量级,降低明显。自腐蚀电位略微

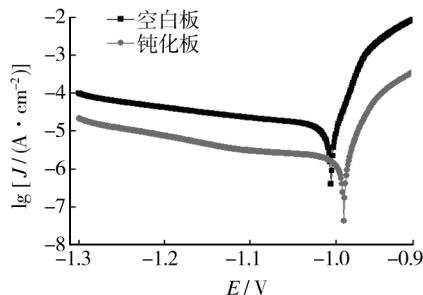


图 1 Tafel 极化曲线

Fig. 1 Tafel polarization curves

增大,自腐蚀电流密度明显降低,表明无铬钝化膜的存在对镀锌层的腐蚀起到了良好的抑制作用。比较钝化试样与空白试样的阳极曲线,可知无铬钝化膜是通过抑制阳极过程,从而起到抑制整个电化学反应的作用的。

表 1 Tafel 极化曲线相关参数
Tab.1 Tafel polarization curve parameters

试样	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
空白试样	-1.008	4.05×10^{-6}
钝化试样	-0.990	4.34×10^{-8}

2.2.2 EIS 图谱

空白试样与钝化试样的交流阻抗测试结果如图 2 所示,Nyquist 图拟合参数见表 2。从图 2 可以看出,空白试样与钝化试样均表现为单一的容抗弧,溶液电阻不可忽略,扩散阻抗可忽略不计,且钝化试样的曲率半径明显更大,说明钝化膜阻滞了腐蚀反应,从而提高了耐腐蚀性能。容抗弧曲线的左侧起点略有差别,结合表 2 数据可知,钝化试样在溶液介质中的溶液电阻 R_s 显著增大。推测其原因为,钝化膜中的部分组分与 NaCl 溶液作用,增大了溶液的电阻。在低频区,与空白试样相比,钝化试样的传递电阻 R_t 迅速增大;在高频区,钝化试样的传递电阻 R_t 约为 $2788\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,约为空白试样的 4 倍。 R_t 越大,则电化学腐蚀的反应速度越缓慢。以上分析说明,钝化膜的耐蚀性能较好。

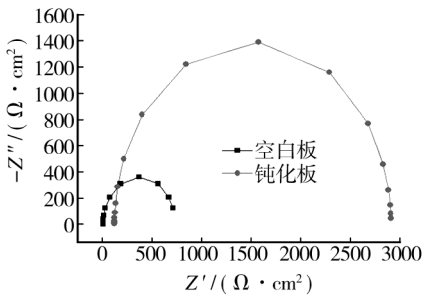


图 2 交流阻抗 Nyquist 图
Fig.2 Nyquist diagrams of AC impedance

表 2 Nyquist 图相关参数
Tab.2 Nyquist graph parameters

试样	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
空白试样	8.39	703.74
钝化试样	121.77	2788.03

2.3 物相及组成

图 3 为空白试样和钝化试样的 XRD 图。对比图 3a 和图 3b,两曲线几乎相同,只检测到 Zn 的存在。镀锌层信号很强,产生了主要的衍射峰,而钝化膜厚均在 $0.6\sim1.0\text{ g/m}^2$,比较薄,在产生的信号中所占比例很小,因此出现的衍射峰很少且强度很弱,检测不到物质的化合状态,需采用其他方法进行测定。

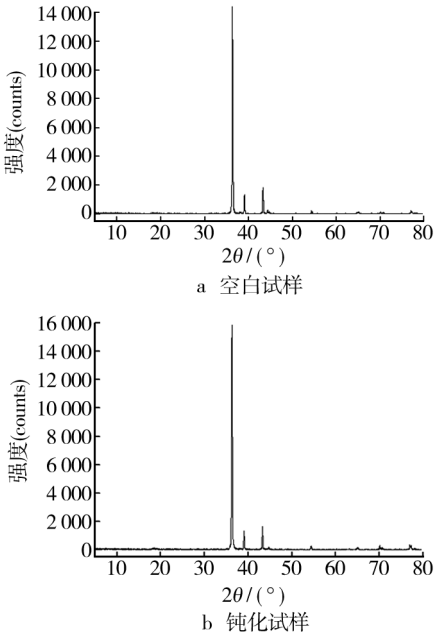


图 3 XRD 分析图
Fig.3 X-ray diffraction analysis

图 4 为空白试样和钝化试样在扫描电镜下的形貌。图 4a 和 b 中,放大 100 倍时,可以看到镀锌板表

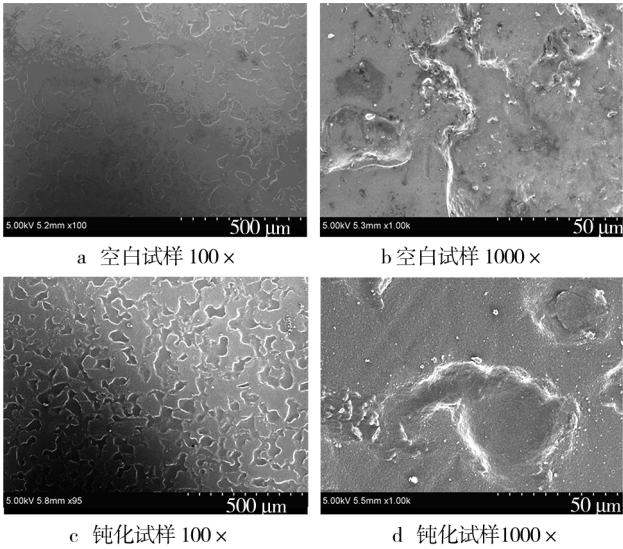


图 4 SEM 形貌
Fig.4 SEM images

面存在凹面和突起,镀锌层不完全平整;放大 1000 倍时,可以看到镀锌板表面锌层分布连续、不平整,同时有微型的孔洞和白色颗粒状物存在。根据图 4c 和 d 推测,经钝化处理后,镀锌板表面形成了不完全均匀或非完整的膜层。钝化膜所表现的微观形貌具有流体特征,与钝化液和镀锌板表面有关。

在电子显微镜下,选择差别较大的两个微观区域进行 X 光微区分析检测。如图 5 所示,所选区域钝化膜的表面都较为平整,存在微量的颗粒物,A 为凸起部位,B 为凹面。无铬钝化膜的元素分析结果见表 3 和图 6。

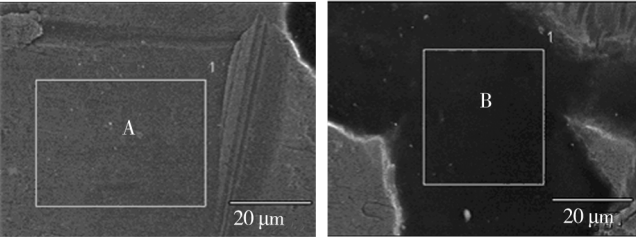


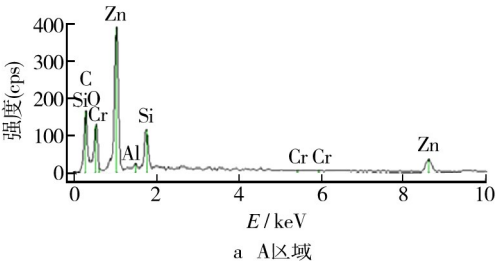
图 5 钝化试样 EDS 分析位置

Fig. 5 The position of EDS on passivation sample

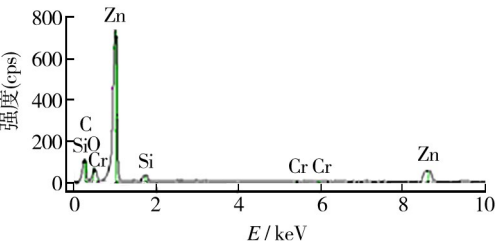
表 3 钝化膜元素含量

Tab. 3 EDS element content of passivated film

分析区域	原子数分数/%					
	O	Al	Si	N	Zn	C
A	10.96	0.49	0.06	0	10.95	77.54
B	14.41	0.15	0.56	10.98	5.60	68.31



a A区域



b B区域

图 6 钝化膜 EDS 谱图

Fig. 6 EDS spectra of passivated film

高,说明主要成分为有机化合物,无机物为少量。由图 6 可知,形成的有机化合物较好地覆盖了镀锌板表面,使 Zn 的信号强度降低,原子百分含量降低。钝化膜 B 区域的 Si 含量高于 A 区域,Al 含量低于 A 区域。推断原因为:Si 的化合物作为封孔剂,填补了有机化合物大分子的空隙,使钝化膜更加致密,Al 的胶体化合物形成致密的薄膜覆盖在大分子的表面。

对 A 区域进行面扫描分析,结果如图 7 所示。从图 7 发现,各种元素在检测区域内分布比较均匀,部分点区域有元素集中分布的现象。从密集程度来看,各元素在面区域的分布符合点区域检测结果:C 占的比例最大,Al 的含量最低,Si 和 O 含量比较接近。在 C 密集的区域,Zn 的分布稀疏。

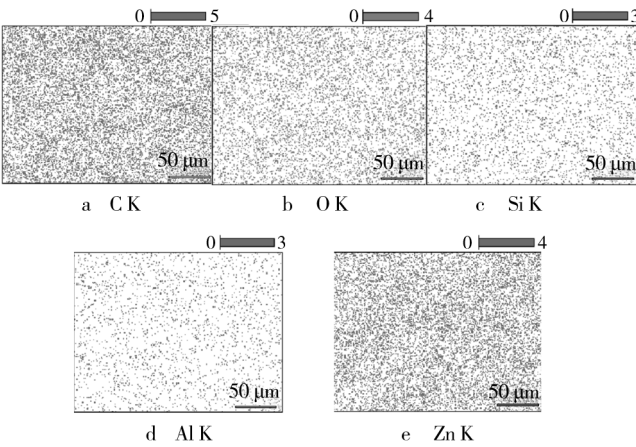


图 7 钝化膜 A 区域元素 EDS 面扫描分析图

Fig. 7 EDS spectra analysis of region A of passivated film

钝化试样的 X 射线光电子能谱见图 8。由图 8 可知,钝化膜中含有 Zn,C,O,N,Si 等元素,其质量分数分别为 1.0%、72.3%、20.6%、2.9% 和 3.2%,与 EDS 分析结果大致相同。为进一步确定元素的化合价态,对 C,O 和 Zn 进行了高分辨率 XPS 测试,结果如图 9 所示。

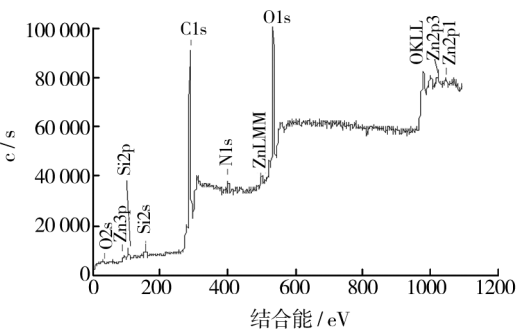


图 8 钝化膜的全扫描 XPS 图谱

Fig. 8 Full-scan XPS spectra of passivated film

从表 3 可以看出,无铬钝化膜中的 C 和 O 含量较

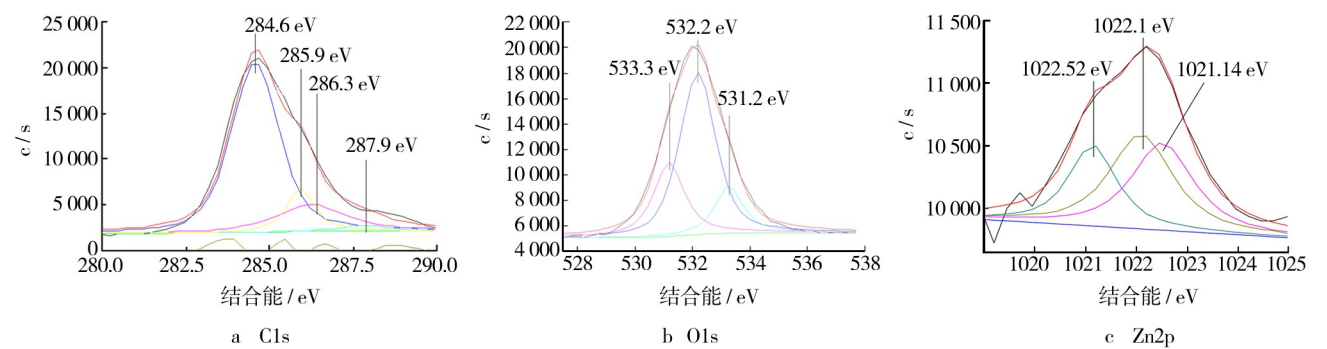
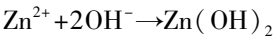


图 9 拟合后 C、O、Zn 的 XPS 图谱
Fig. 9 The XPS spectra of C、O and Zn after fitting

查阅相关资料^[14-15],对图谱进行分析。C 的主峰位在 284.6、285.9、286.3、287.9 eV 处,由其标准图谱可知,有机物分子中的 C—C、C—H 及 C=C 的峰位在 284.6 eV,—C₆H₅ 和 C—N 的峰位在 285.9 eV,C—O 的峰位在 286.3 eV,C=O 的峰位在 287.9 eV。O 的主峰位在 531.2、532.2、533.3 eV 处,由其标准图谱可知,有机物分子中一些 C=O 的峰位在 531.2 eV,O—H 和 Si—O 的峰位在 532.2 eV,C—O 和 O=C—O 的峰位在 533.30 eV。Zn 的主峰位在 1022.52、1022.1、1021.14 eV 处,由其标准图谱可知,ZnCO₃、Zn 和 ZnO 中 2p_{3/2} 的峰位分别在 1022.50、1022.2、1021.2 eV。测试结果与标准谱图吻合良好,分析表明,钝化膜的主要成分为有机化合物及 SiO₂、ZnCO₃、Zn、ZnO 等,元素的种类与其相一致。

2.4 成膜机理初探

镀锌板在酸性钝化液中发生微量溶解,还原反应使溶液中的 OH⁻ 浓度增大,Zn²⁺ 与 OH⁻ 反应生成 Zn(OH)₂:



钝化液中的 C 以共价键形式存在于有机溶剂中,共价键有 C—C、C—H、C=C,—C₆H₅、C—N、C—O 及 C=O 等形式。在烘烤固化的过程中,水分蒸发,一些小分子有机物通过—O,—Si—O—,—Zn—O—及—C 键相互交联反应,形成的大分子网状结构以骨架形式覆盖在镀锌层表面,SiO₂ 和 SiO₃²⁻ 与金属离子反应生成沉淀,吸附于立体骨架结构中,形成一层致密的钝化膜。钝化膜阻碍了 O₂ 和电子在溶液/锌界面之间的扩散和迁移,抑制了电化学反应的进行,从而起到延缓腐蚀的作用。

3 结论

- 1) 镀锌板经钝化处理后,表面形成了钝化膜层,且钝化板具有良好的耐腐蚀性能。在 5% NaCl 溶液中,无铬钝化膜有效阻滞了腐蚀反应。
- 2) XRD 分析法不适用于分析棒涂钝化工艺中钝化膜的元素及组成。
- 3) 钝化膜主要含有 Zn、C、O、N、Si 等元素,其中有机物构成钝化膜层的主要骨架,SiO₂ 和硅酸盐等吸附于立体骨架结构中,形成一层致密的钝化膜,起到物理隔绝作用,从而起到延缓腐蚀的作用。

参考文献

[1] EICHINGER E, OSBEME J, CLEAVE T. Hexavalent Chromium Elimination: An Aerospace Industry Progress Report [J]. Met Finish, 1997, 95(3): 36—41.

[2] 安成强, 郝建军, 牟世辉. 镀锌钢板无铬钝化技术的发展 [J]. 表面技术, 2003, 32(2): 6—8.

AN Cheng-qiang, HAO Jian-jun, MU Shi-hui. Advances in Non-chromium Passivation of Galvanized Steel Plate [J]. Surface Technology, 2003, 32(2): 6—8.

[3] 肖鑫, 龙有前, 钟萍. 镀锌层钼酸盐-氟化锆体系钝化工艺研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(3): 184—186.

XIAO Xin, LONG You-qian, ZHONG Ping. Study of Molybdate-Zirconium Fluoride Passivating Technology for Zinc Plating Coating [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(3): 184—186.

[4] 刘艳荣, 周婉秋, 施耀萍, 等. 热镀锌钢板钼酸盐钝化膜的耐蚀性研究 [J]. 电镀与环保, 2011, 30(2): 26—28.

LIU Yan-rong, ZHOU Wan-qiu, SHI Yao-ping, et al. Corrosion Resistance of Molybdate Passive Film on Hot Dipped

- Galvanized Steel [J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2011, 30(2): 26—28.
- [5] SONG Y, MANSFELD F. Development of a Molybdate Phosphate-Silane-Silicate Coating Process Electroplated Steel [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(1): 154.
- [6] MU Guang-nan, LI Xiang-hong, QU Qing, et al. Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitors for Cold Rolling Steel in Hydrochloric Acid Solution [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(2): 445—459.
- [7] 韩克平, 叶向荣, 方景礼. 镀锌层表面硅酸盐防腐膜的研究 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1997, 9(2): 167—169.
- HAN Ke-ping, YE Xiang-rong, FANG Jing-li. Study on Silicate Anticorrosive Coating of the Galvanized Layer [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1997, 9(2): 167—169.
- [8] ROMAN L, BLIDARIU M, CRISTESCU C. Study of Conversion Coating on Zinc Deposition Obtained from Low Pollution Solutions [J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1997, 75(5): 171—178.
- [9] KONG Gang, LU Jin-tang, WU Hai-jiang. Post Treatment of Silane and Cerium Salt as Chromate Replaces on Galvanized Steel [J]. *Journal of Rare Earths*, 2009, 27(1): 164—167.
- [10] 李鸿宾, 陈建设, 刘辉, 等. 热镀锌表面铈盐钝化 [J]. *材料与冶金学报*, 2002(3): 203—205.
- LI Hong-bin, CHEN Jian-she, LIU Hui, et al. Studies on Cerium Nitrate Passivation of Galvanized Steel Surface [J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2002(3): 203—205.
- [11] 张洪生, 杨小蕾, 陈熹. 植酸在金属防护中的应用 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2002, 14(5): 242—243.
- ZHANG Hong-sheng, YANG Xiao-lei, CHEN Xi. The Application of Phytic Acid in Metal Protection [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2002, 14(5): 242—243.
- [12] 徐丽萍, 胡丰, 杨兴亮, 等. 镀锌钢板无铬钝化研究新进展 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2011, 23(6): 535—538.
- XU Li-ping, HU Feng, YANG Xing-liang, et al. The New Progress of Chromium-free Passivating in Galvanized Steel [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2011, 23(6): 535—538.
- [13] 闫捷, 赵立红, 蒋元力, 等. 镀锌层单宁酸钝化膜的耐蚀性 [J]. *电镀与涂饰*, 2011, 30(8): 32—35.
- YAN Jie, ZHAO Li-hong, JIANG Yuan-li, et al. Corrosion Resistance of Passive Film Converted on Zinc Coating from Tannic Acid System [J]. *Electroplating & Finishing*, 2011, 30(8): 32—35.
- [14] 李克安. 分析化学教程 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2005.
- LI Ke-an. *Analytical Chemistry Course* [M]. Beijing: Peking University Press, 2005.
- [15] 祁景玉. 现代分析测试技术 [M]. 上海: 同济大学出版社, 2006.
- QI Jing-yu. *The Modern Analytical Techniques* [M]. Shanghai: Tongji University Press, 2006.

(上接第 21 页)

- REN Yong-feng, BI Zong-yue, LI Zhou-bo. Comparison of the Corrosion Rate of 3Cr Steel and Carbon Steel in CO₂ Environment [J]. *Surface Technology*, 2013, 42(1): 29—31.
- [18] MROWEC K. Study on Sulfidation Mechanism of 30 Steel [J]. *Oxidation of Metals*, 1985, 23(3/4): 107—137.
- [19] 张兴华, 骆晨, 刘明. AF1410 高强度钢大气腐蚀试验研究 [J]. *装备环境工程*, 2013, 10(6): 19—22.
- ZHANG Xing-hua, LUO Chen, LIU Ming. Atmospheric Exposure Test of AF1410 High-strength Steel [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2013, 10(6): 19—22.
- [20] 汪新衡, 钱书琨, 刘安民. 激光熔覆纳米 Al₂O₃ 颗粒增强 Ni 基金金涂层界面组织和高温热腐蚀性能 [J]. *表面技术*, 2013, 42(6): 23—26.
- WANG Xin-heng, QIAN Shu-kun, LIU An-min. Interface Microstructure and High Temperature Corrosion of Nano-Al₂O₃ Particle Reinforced Ni-based Alloy Powder Laser Cladding [J]. *Surface Technology*, 2013, 42(6): 23—26.

(上接第 42 页)

- ZHU Xiao-dong, MI Yan-yu, HU Nai-sai, et al. The Discussion of Evaluation Method of Bond Strength between Coating and Substrate—Comparison of Scratch Method and Contact Fatigue Method [J]. *China Surface Engineering*, 2002, 57(4): 28—31.
- [14] 张勇. 人工双叶机械瓣设计与制造 [D]. 成都: 西南交通大学, 2002.
- ZHANG Yong. Design and Manufacturing of Bileaflet Artificial Valve [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2002.
- [15] 颜志齐. 热解石墨 [J]. *碳素工艺与设备*, 2002(9): 91—106.
- YAN Zhi-qi. *Prolytic Graphite* [J]. *Carbon Technology and Equipment*, 2002(9): 91—106.