

热镀锌板双硅烷无铬钝化膜性能的研究

高波, 董立洋, 朱广林, 高超, 周英伟

(东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

摘要: **目的** 为进一步提高热镀锌板无铬钝化膜的耐腐蚀性能。**方法** 以偏钒酸铵和氟钛酸作为无机组分, 添加主要成膜物质苯丙乳液, 通过硅烷偶联剂 KH-560 和 KH-570 将两者紧密连接, 在热镀锌板表面获得一层耐腐蚀性较强的双硅烷无铬钝化膜。采用中性盐雾试验、电化学试验、扫描电镜 (SEM)、傅里叶红外光谱 (FTIR) 等表征钝化膜的耐腐蚀性能。**结果** 热镀锌板-双硅烷无铬钝化膜经 96 h 中性盐雾试验, 腐蚀面积在 2%~4%, 腐蚀电流密度比热镀锌板基体降低一个数量等级, 这表明双硅烷无铬钝化膜能提供良好的耐腐蚀能力。SEM 分析表明在热镀锌板表面生成了一层均匀、连续、致密的钝化薄膜, 钝化膜的厚度大约在 3 μm 。FTIR 分析表明, 双硅烷无铬钝化膜中存在 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Zn}$ 键。**结论** 在热镀锌板表面生成了一层均匀、致密的钝化膜, 使热镀锌板呈现良好的耐腐蚀性能, 且满足工业应用标准。

关键词: 热镀锌板; 耐腐蚀性能; 硅烷; 无铬; 钝化膜

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0202-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.032

Properties of Bis-silane Chromium-free Passive Film on Hot-dip Galvanized Steel

GAO Bo, DONG Li-yang, ZHU Guang-lin, GAO Chao, ZHOU Ying-wei

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

ABSTRACT: The work aims to further improve corrosion resistance of chromium-free passive film on hot-dip galvanized steel. With H_2TiF_6 and NH_4VO_3 as proper inorganic constituents and styrene-acrylic emulsion as major film-forming material, a layer of corrosive bis-silane chromium-free passive film was obtained on hot-dip galvanized steel by binding the constituents tightly using silicon coupling agent (KH-560, KH-570). Corrosion resistance of the bis-silane chromium-free passive film was characterized by neutral salt spray test, electrochemical test, scanning electron microscopy and Fourier infrared spectroscopy. Corrosion area of the film accounted for approximately 2%~4% after 96 h neutral salt spray test, and corrosion current density was one order of magnitude lower than that of untreated hot-dip galvanized steel, indicating that the bis-silane chromium-free passive film could exhibit excellent corrosion resistance. SEM analysis showed that a nearly 3 μm thick uniform, continuous and compact passive film took shape on the surface of hot-dip galvanized steel. FTIR analysis indicated that $-(\text{CH}_2)_n-$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{Si}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ and $\text{Si}-\text{O}-\text{Zn}$ bonds were present in the passive film. The hot-dip galvanized steel exhibits excellent cor-

收稿日期: 2017-01-15; 修订日期: 2017-03-03

Received: 2017-01-15; Revised: 2017-03-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51671052)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51671052)

作者简介: 高波 (1976—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面处理。

Biography: GAO Bo (1976—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: material surface treatment.

rosion resistance and meets requirements of industrial application since a layer of uniform and compact passive film takes shape on the surface of hot-dip galvanized steel.

KEY WORDS: hot-dip galvanized steel; corrosion resistance; silane; chromium-free; passive film

热镀锌板价格低廉、性能优异, 因此被广泛应用于汽车、家电、容器、建材、交通、能源等领域^[1-3]。但是在湿热的环境下, 金属锌易发生腐蚀产生白锈, 严重影响其美观和使用寿命, 通常对热镀锌板采用钝化处理, 在其表面生成一层钝化膜来提高耐腐蚀性能。目前市场上的热镀锌板大部分采用铬酸盐钝化工艺, 但由于六价铬 (Cr-VI) 具有高毒性和致癌性, 对环境污染严重^[4-8], 所以研发环保型、高性能、工艺简单、价格低廉的无铬钝化工艺迫在眉睫。硅烷无毒、无味且与热镀锌板结合力较好, 具备一定的耐腐蚀能力。硅烷偶联剂结构式为 $(RO)_3SiY$, RO 为烷氧基, Y 为有机官能团。硅烷偶联剂经水解得到 $Si-OH$, 与金属表面的 $Me-OH$ 结合形成 $Me-O-Si^{[9]}$, 因此硅烷钝化取代铬酸盐钝化成为行业研究的热点之一^[10-11]。

Song 等^[12]在硅烷中加入磷酸盐、硅酸盐、钼酸盐配成无机盐-硅烷复合钝化液。该磷酸盐-硅酸盐-钼酸盐-硅烷钝化膜具备很好的耐腐蚀性能, 主要是因为有机硅烷和硝酸在镀锌板内层生成的大量 Mo-P-Zn 层、在外层形成的丰富 C-Si-O 层和硅烷形成的 Si-O-Si 结构共同作用提高了镀锌板的耐蚀性能。易德莲等^[13]研究了乙烯基三乙氧基硅烷 (A-151) 水解过程, 并将硅烷 A-151 添加到钼酸钠和水性丙烯酸树脂钝化体系中, 对镀锌板进行浸渍钝化处理。研究表明镀锌层表面形成了约 8 μm 的复合钝化膜, 在镀锌板基体上形成 $Si-O-Zn$ 共价键, 多余的硅醇之间形成 $Si-O-Si$ 键, 而且 A-151 分子中的乙烯基可以与丙烯酸树脂发生交联, 同时, 钼酸盐等无机组分具有缓蚀作用, 该复合钝化膜表现出良好的耐腐蚀效果。

对于这种复合钝化体系, 一般认为硅烷偶联剂作为桥梁将基体与树脂、无机物偶联在一起, 有机树脂作为主要的成膜物质覆盖在热镀锌板表面, 无机物填充到钝化膜的孔隙中增强膜的致密性、耐蚀性。本试验主要采用双硅烷钝化体系, 将无机组分和树脂很好地结合在一起, 在热镀锌板表面制备了耐腐蚀性能较强的双硅烷无铬钝化膜, 且耐腐蚀性能与铬酸盐钝化工艺相当, 期待可以真正取代传统铬酸盐钝化工艺。

1 试验

1.1 样品制备

试验中使用的是鞍钢连续生产的热镀锌板。钢板表面含油脂, 需用脱脂剂将表面油脂去除, 并用去离

子水冲洗 3 遍, 再放入接近 100 $^{\circ}C$ 的烘箱中约 3 min, 取出冷却待用。

钝化液配制: 先将硅烷偶联剂 KH-560 和 KH-570 分别进行水解, 再将无机组分氟钛酸溶解偏钒酸铵, 将上述溶液混合并加入一定量的苯丙乳液和封闭剂有机磷酸酯聚合物, 最后用氨水调节 pH。

钝化配方及钝化工艺参数: 2%~4% KH-560, 1%~2% KH-570, 1%~1.5% H_2TiF_6 , 20%~25% 苯丙乳液, 0.1%~1.5% NH_4VO_3 , 0.2% 封闭剂 (以上均为质量分数); 钝化时间 60 s, 钝化温度 150 $^{\circ}C$, 钝化液 pH 5.0。

1.2 钝化膜性能检测

参照国家标准 GB/T 10125—2012 《人造气氛腐蚀试验》^[14], 对试样进行中性盐雾试验。采用 5% NaCl 溶液进行连续喷雾, 喷箱内温度为 $(35 \pm 2)^{\circ}C$, 沉降量为 1.5~2.0 mL/h, 试样与盐雾架成 15°~30° 放置, 连续喷雾 96 h 后, 用 3 mm×3 mm 网格测量试样表面产生白锈的面积来评价该钝化膜的耐腐蚀性能。

电化学检测采用上海辰华仪器公司的 CHI-660 型电化学工作站, 测试使用三电极体系, 其中辅助电极为 213 型铂电极, 参比电极为 217 型饱和甘汞电极。测试采用 3.5% NaCl 溶液, 扫描面积为 1 cm^2 , 扫描范围为 -1.6~-0.6 V, 扫描速度 0.005 V/s。

1.3 钝化膜的微观结构分析

采用扫描电子显微镜 (SEM) 对钝化膜表面的微观结构、腐蚀产物的形貌、腐蚀后基体的形貌及钝化膜的截面形貌进行观察分析。采用傅立叶变换近红外光谱仪 (FTIR) 检测钝化膜中的键合组成, 投射波长为 680~4800 nm, 反射波长为 700~2500 nm, 分辨率为 0.1~6.4 nm。

2 结果与讨论

2.1 盐雾试验结果

图 1 分别为热镀锌板基体、热镀锌板-双硅烷无铬钝化膜、热镀锌板-双硅烷无铬钝化膜盐雾试验 96 h 和热镀锌板基体盐雾试验 24 h 的照片。从图 1a、1b 中可以看出, 在热镀锌板表面形成双硅烷无铬钝化膜后, 其表面与基体表面基本无差别, 说明双硅烷钝化并不影响热镀锌板的外观形貌。从图 1c 中可看出, 热镀锌板-双硅烷无铬钝化膜经 96 h 盐雾试验后

表面依然无明显腐蚀现象,只有边缘部位出现少量的腐蚀,且大多为点蚀,腐蚀面积在 2%~4%之间,小于工业要求的 5%。图 1d 显示的热镀锌板基体经 24 h

盐雾试验后,表面锌层基本完全腐蚀,说明热镀锌板经双硅烷无铬化后,耐腐蚀性能明显提高,且能够满足工业的应用要求。

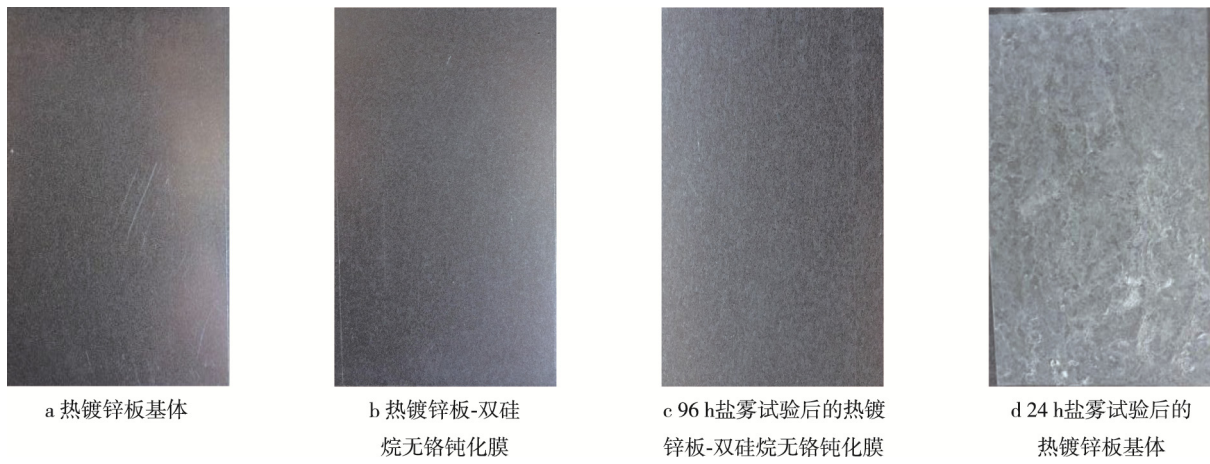


图 1 盐雾试验照片

Fig.1 Images of the salt spray: a) the HDG steel, b) the bis-silane chromium-free passivation film, c) the b after 96 h of SST test, d) the a after 24 h of SST test

2.2 电化学试验结果

分别对热镀锌板基体、热镀锌板-三价铬钝化膜、热镀锌板-双硅烷无铬钝化膜进行电化学测试,得到 Tafel 极化曲线和相应参数,分别见图 2 和表 1。金属的腐蚀速率一般由金属在钝态下的腐蚀电流密度来决定,腐蚀电位的正移也反映出金属表面从活化状态向钝化状态的转变^[15]。图 2 和表 1 显示,相比热镀锌板基体,热镀锌板-双硅烷无铬钝化膜和热镀锌板-三价铬钝化膜开路电位均正移,且电流密度都大幅度降低一个数量等级,说明钝化后的试样耐腐蚀性能提高,而且热镀锌板-双硅烷无铬钝化膜的腐蚀电流密度低于热镀锌板-三价铬钝化膜。这是由于双硅烷无铬钝化膜的存在,阻滞镀锌层腐蚀过程的阳极和阴极反应,延缓阳极与阴极之间的电荷转移,减缓腐蚀介质的渗入,从而达到防腐效果。

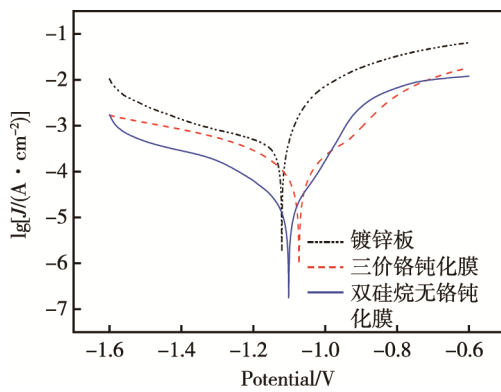


图 2 不同样品的塔菲尔曲线

Fig.2 Tafel polarization cure of different samples

表 1 不同样品的塔菲尔曲线数据

Tab.1 Results of tafel polarization cure in different samples

不同膜层	腐蚀电流密度/ ($\times 10^{-5} A \cdot cm^{-2}$)	腐蚀电位/V
热镀锌板基体	15.115	-1.124
热镀锌板基体- 双硅烷无铬钝化膜	1.770	-1.102
热镀锌板基体-三价铬钝化膜	5.606	-1.064

2.3 SEM 表面形貌分析

图 3 分别为热镀锌板基体、热镀锌板-双硅烷无铬钝化膜、24 h 盐雾试验后的热镀锌板基体和 96 h 盐雾试验后的热镀锌板-双硅烷无铬钝化膜形貌图。由图可以看出,热镀锌板基体表面凹凸不平,当钝化以后,在其表面形成了一层致密均匀的钝化膜。图 3c 显示热镀锌板基体表面布满了白色蜂窝状腐蚀产物,腐蚀产物中有大量的针状铁锈,说明热镀锌板基体腐蚀非常严重,基本上镀锌层完全被腐蚀,已经看不出原来形貌。而图 3d 显示样品表面只有少量的白斑,基本以点蚀为主,但表面依然覆盖钝化膜,该钝化膜并没有被完全破坏,证明双硅烷无铬钝化膜对热镀锌板起到很好的保护,具有较强的耐蚀性。

图 4 为不同倍数下的热镀锌板-双硅烷无铬钝化膜截面 SEM 图。从图中可以清晰地看出截面分为三部分,由上而下为冷轧基板、热镀锌层和钝化膜层,钝化膜在热镀锌板表面分布均匀,牢牢覆盖在热镀锌层表面,钝化膜厚度在 3 μm 左右,厚度适中恰能保护热镀锌板不被腐蚀。而且通过截面扫描图可以看出钝化膜与基体之间结合紧密,没有缝隙产生。

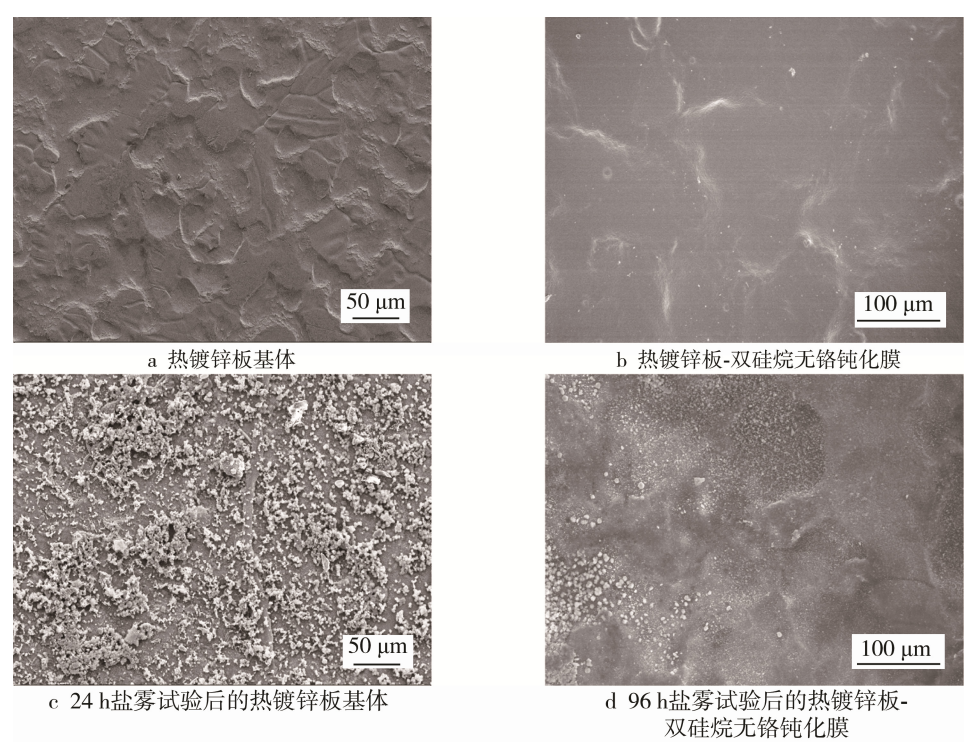


图 3 热镀锌板和双硅烷无铬钝化膜 SEM 形貌图片

Fig.3 SEM morphology of the hot dip galvanized steel and bis-silane chromium-free passivation film: a) hot dip galvanized steel, b) bis-silane chromium-free passivation film, c) hot dip galvanized steel after 24 h NSS, d) bis-silane chromium-free passivation film after 96 h NSS

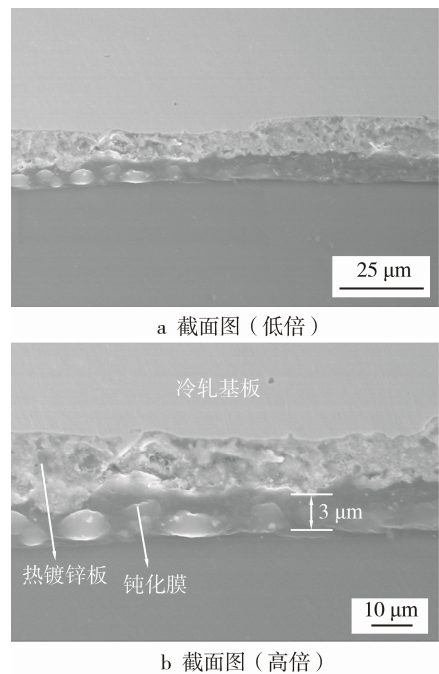


图 4 双硅烷无铬钝化膜的断面 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphology of bis-silane chromium-free passivation film in the section: a) cross-section diagram at magnification, b) cross-section diagram at high magnification

2.4 傅里叶红外光谱（FTIR）分析

图 5 为热镀锌板-双硅烷无铬钝化膜的红外光谱图。图中 3031 cm^{-1} 峰为碳碳双键上的 C—H 键的振

动伸缩峰， 2956 cm^{-1} 、 2875 cm^{-1} 峰为—CH₃、—CH₂ 的伸缩振动峰， 1728 cm^{-1} 峰为 C=O 羰基的伸缩振动峰。 1452 cm^{-1} 谱带经常与饱和羟基的 C—H 键变形振动吸收频率重叠，应用价值不大。 700 cm^{-1} 、 762 cm^{-1} 峰为 Si—O 伸缩振动峰，在 $1064\sim1162\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 Si—O—Si 基团的伸缩振动区域峰，这表明钝化液中一定量的硅醇（Si—OH）发生缩合反应，生成了连接致密的 Si—O—Si 键，并且该处的峰出现了宽化现象。通过查阅文献^[16]可知，该现象应该为 Si—O—Si 键和 Si—O—Zn 键吸收振动峰的相互重叠所致。说明在钝化成膜的过程中通过 Si—OH 之间的

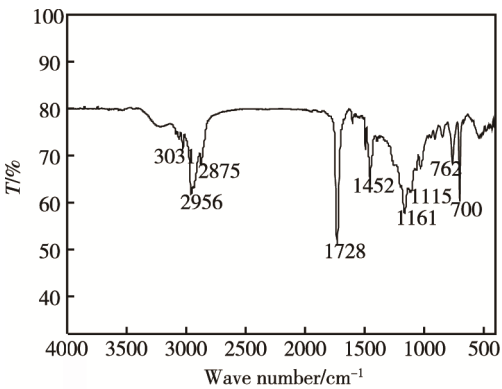


图 5 双硅烷无铬钝化膜的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of bis-silane chromium-free passivation film

缩合反应生成了具有网状结构的钝化膜, 且与基体之间生成 Si—O—Zn 共价键, 钝化膜与热镀锌板基体紧密连接在一起, 从而耐腐蚀性能提高。

3 结论

1) 热镀锌板-双硅烷无铬钝化膜的 96 h 中性盐雾试验腐蚀面积小于 5%, 符合工业应用标准, 腐蚀电流密度比热镀锌板基体降低一个数量等级。

2) 通过对钝化膜进行微观形貌观察, 发现双硅烷无铬钝化膜的存在改变了镀锌层表面凹凸不平的形貌, 形成的钝化膜比较致密、均匀, 且钝化膜的厚度大约在 3 μm 。

3) 傅里叶红外光谱 (FTIR) 结果表明, 双硅烷无铬钝化膜中存在 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Zn}$ 等基团。这些基团在热镀锌板表面形成一层致密的网状结构, 从而提高了热镀锌板的耐蚀性。

参考文献:

- [1] 卢锦堂, 宋进兵, 陈锦虹, 等. 无铬钝化的研究进展[J]. 材料保护, 1999, 32(3): 24—26.
LU Jin-tang, SONG Jin-bing, CHEN Jin-hong, et al. Research Progress of Chromium-free Passivation[J]. Material Protection, 1999, 32(3): 24—26.
- [2] 于元春, 李宁, 胡会利, 等. 无铬钝化与三价铬钝化的研究进展[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 6—9.
YU Yuan-chun, LI Ning, HU Hui-li, et al. Research Progress of Chromium-free and Trivalent Chromium Passivation[J]. Surface Technology, 2005, 34(5): 6—9.
- [3] FEDEL M, OLIVIER M, POELMAN M, et al. Corrosion Protection Properties of Silane Pre-treated Powder Coated Galvanized Steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 66(2): 118—128.
- [4] 卢琳, 李晓刚, 宫丽, 等. 镀锌层无铬(VI)钝化的现状与发展趋向[J]. 轧钢, 2007, 24(5): 41—44.
LU Lin, LI Xiao-gang, GONG Li, et al. Research Status and Development Trend of Chromium-free(VI) Passivation on Galvanized Steel[J]. Steel Rolling, 2007, 24(5): 41—44.
- [5] 马健权, 田冰, 程兴德. 镀锌钢板有机无铬钝化技术研究的进展[J]. 轧钢, 2007, 24(1): 36—38.
MA Jian-quan, TIAN Bing, CHEN Xing-de. Research Progress of Organic Chromium-free Passivation on Galvanized Steel[J]. Steel Rolling, 2007, 24(1): 36—38.
- [6] DEFLORIAN F, ROSSI S, FEDEL M, et al. Electrochemical Investigation of High-performance Silane Sol-Gel Films Containing Clay Nanoparticles[J]. Progress in Organic Coating, 2010, 69(2): 158—166.
- [7] 徐丽萍, 胡丰, 杨兴亮, 等. 无机-有机硅烷复合无铬钝化膜的性能[J]. 材料保护, 2011, 44(12): 8—11.
XU Li-ping, HU Feng, YANG Xing-liang, et al. Research Properties of Inorganic-Organic Composite Chromium-free Passivation Films[J]. Material Protection, 2011, 44(12): 8—11.
- [8] 王磊, 刘常升, 安成强. 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.
WANG Lei, LIU Chang-sheng, AN Cheng-qiang. Research progress of Inorganic and Organic Composite Chromium-free Passivation on Galvanized Steel[J]. Plating & Finishing, 2011, 33(3): 22—26.
- [9] PALANIVELU V, ZHU D Q, OOI W J V. Nanoparticle-filled Silane Films as Chromate Replacements for Aluminum Alloys[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47(3): 384—392.
- [10] 徐斌, 满瑞林, 彭天兰, 等. 镀锌钢板的硅烷复合膜表面改性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(2): 135—139.
XU Bin, MAN Rui-lin, PENG Tian-lan, et al. Surface Modification of Silane Composite Films on Galvanized Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(2): 135—139.
- [11] ZHU D Q, OOI W J V. Corrosion Protection of Metals by Water-based Silane Mixtures of Bis-(trimethoxysilylpropyl)amine and Vinyltriacetoxysilane[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 49(1): 42—53.
- [12] SONG Y K, MANSFELD F. Development of a Molybdate-Phosphate-Silane-Silicate(MPSS) Coating Process for Electrogalvanized Steel[J]. Corrosion Science, 2006, 48(1): 154—164.
- [13] 易德莲, 王静, 李宇鹏, 等. 镀锌板的复合钝化[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(2): 142—145.
YI De-lian, WANG Jing, LI Yu-peng, et al. Composite Passivation of Galvanized Steel[J]. Corrosion & Protection, 2010, 31(2): 142—145.
- [14] BIERWAGEN G, TALLMAN D, LI J P, et al. EIS Studies of Coated Metals in Accelerated Exposure[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 46(2): 149—158.
- [15] 潘琦, 伍林, 易德莲, 等. 镀锌钢板表面无机-有机复合无铬钝化膜[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(10): 37—42.
PAN Qi, WU Lin, YI De-lian, et al. Inorganic-Organic Composite Chromium-free Passivation Films of Galvanized Steel Surface[J]. Plating & Finishing, 2013, 32(10): 37—42.
- [16] BECCARIA A M, CHIARUTTINI L. The Inhibitive Action of Metacryloxypropylmethoxy-silane(MAOS) on Aluminium Corrosion in NaCl Solutions[J]. Corrosion Science, 1999, 41(5): 885—899.