

镀锌层硅酸盐+虫胶复合转化膜的制备和表征

潘艳芝¹, 王胜民¹, 乐林江², 赵晓军¹, 裴和中¹

(1.昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093;
2.盐城科奥机械有限公司, 江苏 盐城 224022)

摘要: **目的** 阻碍热镀锌板出现白锈, 提高镀锌层的耐腐蚀性能。 **方法** 采用正交试验法优化出添加虫胶水溶液的有机无机复合钝化液。通过电化学 Tafel 极化曲线、交流阻抗 (EIS)、乙酸铅点滴和中性盐雾试验, 对比分析基体、硅酸盐+虫胶复合钝化膜与铬酸盐钝化膜的耐腐蚀性能。采用摩擦法测试对比分析基体和无铬钝化膜试样的附着性能, 并通过扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱和红外光谱对形貌和结构进行分析。 **结果** 添加虫胶水溶液的复合钝化膜表面平整致密, 72 h 中性盐雾试验后的腐蚀面积小于 10%。乙酸铅点滴试验和电化学测试显示, 复合钝化膜的耐腐蚀性能较基体好。附着力试验测试显示, 复合钝化膜具有良好的附着能力。 **结论** 因为复合钝化液中的虫胶与硅酸盐交织为 O—Si—CH₂ 结构, 与金属离子结合生成致密的膜层附着在镀锌层表面, 使得复合钝化膜致密平整, 且使腐蚀过程得到了强烈的抑制。

关键词: 热镀锌板; 虫胶; 虫胶溶解液; 无铬复合钝化膜; 耐蚀性能; 耐蚀机理

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0263-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.033

Synthesis and Characterization of Silicate-Shellac Composite Coating on Galvanized Sheet

PAN Yan-zhi¹, WANG Sheng-min¹, LE Lin-jiang², ZHAO Xiao-jun¹, PEI He-zhong¹

(1.Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2.Yancheng Keao Machinery Co., Ltd, Yancheng 224022, China)

ABSTRACT: The paper aims to hinder the appearance of white rust on the hot-dip galvanized sheet and improve corrosion resistance of galvanized sheet. An organic-inorganic composite passivation film with an aqueous solution of shellac was prepared by orthogonal test. Tafel polarization curve measurement, AC impedance spectroscopy (EIS), lead acetate dripping corrosion test and neutral salt spray test were used to compare and analyze the corrosion resistance of the galvanized layer and chromate passivation plating of matrix, silicate + shellac composite passivation. The adhesion properties of the substrate and the chromium-free passivation sample were tested by the friction method. The morphology and structure were analyzed by scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy. The results showed that the surface of the

收稿日期: 2019-08-18; 修订日期: 2019-12-11

Received: 2019-08-18; Revised: 2019-12-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51561017)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51561017)

作者简介: 潘艳芝 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面工程。

Biography: PAN Yan-zhi (1994—), Female, Master, Research focus: metal surface engineering.

通讯作者: 王胜民 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属表面工程。邮箱: wsmkm2000@sina.com

Corresponding author: WANG Sheng-min (1977—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal surface engineering. E-mail: wsmkm2000@sina.com

引文格式: 潘艳芝, 王胜民, 乐林江, 等. 镀锌层硅酸盐+虫胶复合转化膜的制备和表征[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 263-271.

PAN Yan-zhi, WANG Sheng-min, LE Lin-jiang, et al. Synthesis and characterization of silicate-shellac composite coating on galvanized steel sheet[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 263-271.

composite passivation film with added aqueous solution of shellac was flat and dense; and the corroded area was less than 10% for the composite film after 72-h NSS test. The lead acetate test and electrochemical test showed that the corrosion resistance of the composite passivation film was better than that of the substrate. The adhesion test showed that the composite passivation film had good adhesion. It can be seen from the test results that the shellac and silicate in the composite passivation solution are interwoven into O—Si—CH₂ structure, and a dense film layer is formed on the surface of the galvanized layer by bonding with metal ions, making the composite passivation film dense and flat. And the corrosion process is strongly suppressed.

KEY WORDS: hot-dip galvanized sheet; shellac; shellac solution; chromium-free composite passivation coating; corrosion resistance, corrosion resistance mechanism

热镀锌板由于其良好的耐蚀性能和物理性能,被广泛应用在家电、船舶和汽车等领域^[1]。钢材与镀锌层之间存在较大的电位差^[2],在潮湿大气条件下形成微电池而腐蚀热镀锌板,在表面生成白色腐蚀产物,影响镀锌层外观质量的同时,削弱镀锌层的耐腐蚀性能。钝化膜处理工艺因设备简单、操作方便、防腐蚀效果好而被广泛应用在镀锌板上,常见的钝化处理工艺包括有铬钝化与无铬钝化,其中一直受业界内青睐的六价铬钝化^[3],因污染环境,危害身体健康,逐渐被单一有机、无机钝化液和有机-无机复合无铬钝化液代替^[4-11]。紫胶虫所分泌的紫胶是一种重要的天然化工原料^[12],其具有良好的粘附性能,并具有抗酸防锈功能。紫胶被应用到许多军事工业中,但多数属于军事机密,鲜见报道。本工作将硅酸钠钝化工艺与虫胶相结合,采用无水乙醇溶解虫胶得到虫胶溶解液,以硅酸钠为主成膜物质,添加虫胶溶解液,采用正交试验法和单因素补充试验得到最佳复合钝化液方案,对热镀锌层进行钝化,得到复合钝化膜,研究复合钝化膜的耐腐蚀性能和耐蚀机理。

1 试验

1.1 基材与试剂

实验基材为尺寸 66 mm×41 mm×2.4 mm 的 Q235B 薄板(其成分见表 1)。热浸镀锌所用锌锭为工业用 0#锌锭。镀锌流程为:待镀薄板→高温脱脂→漂洗→酸洗除锈→漂洗→助镀→烘干→浸镀→水冷→烘干^[13]。高温脱脂即采用箱式电阻炉将工件加热到 220 ℃并保温 2 h,在保温的过程中,要使炉门留有缝隙,使得油脂受热产生的烟尘及时排出。酸洗除锈采用工业盐酸和去离子水以 1:2(体积比)的比例配制,将薄板在除锈液中浸泡 10 min,取出漂洗 2 次。助镀液采用氯化锌铵助镀剂,即将 100~150 g/L 的氯化铵与 150~180 g/L 的氯化锌相混合^[14],在水浴箱中加热到 55 ℃,将待镀薄板浸入助镀剂中浸泡 1~2 min,烘干后,浸入到 450 ℃的锌液中,停留 90 s 后,将钢板移出锌液,并用水冷却,最后得到锌层平均厚度为 50 μm 的基体。

表 1 Q235B 薄板化学成分
Tab.1 Chemical composition of Q235B sheet

Q235B	C	Si	Mn	S	P	Fe
wt%	0.0286	0.043	0.270	0.0224	0.016	Bal.

过氧化氢、硝酸、硅酸钠均为市购分析纯。虫胶溶解液自制,其中无水乙醇为分析纯,脱色脱蜡虫胶购自云南晟晖农业科技有限公司。

1.2 复合钝化液

以主成膜剂硅酸钠为 A 组分,对钝化膜耐蚀性和外观有影响作用的硝酸和过氧化氢分别为 B 组分和 C 组分,采用无水乙醇溶解脱色脱蜡虫胶制得的虫胶溶解液为 D 组分。为了确定各主要组分的用量,实验选用 L₉(3⁴)正交表设计优化各因素水平^[15],研究不同用量下经 5%乙酸铅试验后的耐腐蚀时长。正交试验因素水平表见表 2。

表 2 正交试验因素水平
Tab.2 Factors and levels of orthogonal test

	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D
Levels	Sodium silicate/ (g·L ⁻¹)	Nitric acid/ (mL·L ⁻¹)	Hydrogen peroxide/ (mL·L ⁻¹)	Shellac solution/ (mL·L ⁻¹)
1	15	4	40	1
2	20	6	50	2
3	25	8	60	3

1.3 复合钝化液的配制和钝化工艺

将硅酸钠与水结合,搅拌至硅酸钠颗粒全部溶解,加入硝酸、双氧水和虫胶溶解液,最后用浓硫酸调节 pH 值,待钝化液分散均匀后备用。

通过单因素试验得出:加入虫胶溶解液的复合钝化膜的钝化时间为 30 s,钝化温度为 55 ℃,钝化 pH 值为 1,干燥方式为自然晾干。

1.4 复合钝化膜的测试方法

1)采用 YWXQ-150 型盐雾箱评价钝化膜的耐蚀性能。按 GB/T 10125—2012《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》进行中性盐雾腐蚀试验,计算分析连续喷雾

24、48、72 h 后试样白锈的面积百分比。

2) 采用乙酸铅点滴试验 (ASS) 测试分析钝化膜的耐腐蚀性能和均匀度。按 GB/T 9791—2003《锌、镉、铝-锌合金和锌-铝合金的铬酸盐转化膜试验方法》，室温下将 5% (质量分数) 的乙酸铅水溶液用滴管滴在待测试样表面，观测该处液滴颜色的变化，用秒表记录试样开始变黑和完全变黑所经历的时间。乙酸铅点滴试验的原理是：金属锌的化学性质要比金属铅的性质活泼，因此锌与乙酸铅发生反应，置换出单质铅，单质铅在空气中氧化为黑色的氧化铅，钝化膜的存在能延缓该反应的发生，从而根据试样表面变黑时间测定钝化膜的耐腐蚀性。

3) 采用摩擦法测试分析复合钝化膜与基体之间的附着力和其摩擦后的耐腐蚀性能。按 GB/T 9791—88《锌和镉上铬酸盐转化膜试验方法》手持无砂橡皮，以通常的压力来回摩擦试样表面 10 次。摩擦后，通过肉眼观测转化膜的磨损和脱落情况，并将摩擦后的复合转化膜样板进行 24 h 的中性盐雾试验。

4) 采用武汉科思特 CS310H 型电化学测量系统测试钝化膜的 Tafel 曲线和 EIS 谱。实验条件：腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液，温度为 25 ℃；工作电极为待测试样，工作面积为 1cm²，以铂片作辅助电极，饱和 KCl 甘汞电极为参比电极；在开路电路下测试，振幅为 5mV，扫描频率为 10⁵~10⁻¹ Hz。

5) 采用德国布鲁克 (Bruker) ALPHA 红外光谱仪的反射吸收红外光谱法研究虫胶树脂与钝化膜的结构和键合情况。采用型号为 EVO18 的扫描电子显微镜研究钝化膜的表面形貌。

6) 采用 PHI5000 Versaprobe-II 型光电子能谱仪研究复合钝化膜的表面结构成分和元素价态。

2 结果与讨论

2.1 虫胶的溶解结果

前期试验证明，在 500 mL 的无水乙醇中，虫胶加入量小于 5 g 时，检测到的虫胶含量较少，且耐腐蚀效果不明显，故采用 500 mL 的无水乙醇分别溶解 5、8、10、12 g 虫胶制得虫胶溶解液，将虫胶溶解液分别加入到硅酸钠钝化液中，用 5% 的乙酸铅点滴试验筛选出最佳虫胶浓度，见表 3，最后确定虫胶溶解液为 500 mL 无水乙醇+5 g 虫胶。

表 3 虫胶浓度的测定
Tab.3 Determination of shellac concentration

Shellac addition/g	t (Being to darken)/s	t (Completely blackened)/s
5	22.4	59.0
8	7.2	21.4
10	8.8	80.6
12	6.4	77.4

2.2 正交实验结果

虫胶无水乙醇溶解液的正交试验结果见表 4。由表 4 中 R 值 (均值) 的大小顺序可以得出影响复合钝化膜耐蚀性的因素由主到次为：D>C>B>A，即虫胶的无水乙醇溶解液>过氧化氢>硝酸>硅酸钠。通过分析数据得出最佳试验条件为 D₃C₁B₂A₂。因此正交试验的结果为：硅酸钠 20 g/L，硝酸 6 mL/L，双氧水 40 mL/L，500 mL 无水乙醇+5 g 虫胶的虫胶溶解液 3 mL/L。

表 4 复合钝化液正交试验设计及试验结果
Tab.4 Orthogonal test design and out coming on composite passivation solution

No.	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D	Results of lead acetate dropping corrosion test t/s
1	1	1	1	1	9.94
2	1	2	2	2	8.22
3	1	3	3	3	9.44
4	2	1	2	3	11.20
5	2	2	3	1	9.20
6	2	3	1	2	9.12
7	3	1	3	2	7.43
8	3	2	1	3	12.10
9	3	3	2	1	8.76
K ₁	27.60	28.57	31.16	27.90	
K ₂	29.52	29.52	28.18	24.77	
K ₃	28.29	27.32	26.07	32.74	
k ₁	9.20	9.52	10.386	9.30	
k ₂	9.84	9.84	9.393	8.256	
k ₃	9.43	9.106	8.69	10.91	
R	0.64	0.734	1.696	2.654	

2.3 复合钝化膜的单因素补充实验

在钝化的过程中，钝化条件对钝化膜的耐蚀性能有较大的影响，故钝化时间、钝化温度和钝化液 pH 值的研究也很有必要。单因素试验只有一个变量，在其他条件不变的情况下测试得到这个变量的最佳条件。

2.3.1 钝化 pH 值

试验初步设计复合钝化膜的钝化温度为 30 ℃，钝化时间为 10 s，变量钝化 pH 值分别为 0.8、1、1.5、2、3 和 3.5。观测检验不同 pH 值下的复合钝化膜在 5%乙酸铅点滴试验中的耐腐蚀情况，如图 1 所示。分析发现，pH=1 时，钝化膜的耐蚀性最好，肉眼观测外观发现钝化膜均匀性好，并具有良好的光泽度。

2.3.2 钝化时间

复合钝化膜的钝化温度为 30 ℃，钝化液 pH 值为 1，钝化时间分别为 10、20、30、40、50 s。不同钝化时间的复合钝化膜的 5%乙酸铅点滴试验情况如

图2所示。分析发现,钝化30 s时,钝化膜的耐蚀性能最好,肉眼观测发现其均匀性和光泽度较好。分析原因可知:钝化时间短,钝化液与镀锌层不能充分反应,从而无机物不能在镀锌层表面充分沉积及固化,生成的钝化膜较薄;钝化时间长,钝化膜沉积过量,导致钝化膜厚度不均匀,甚至影响致密度,反而降低抑制腐蚀的效果。

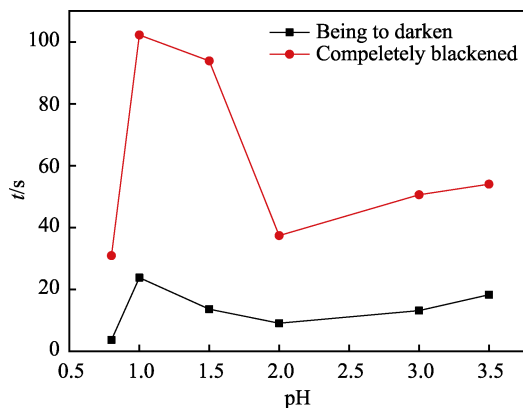


图1 pH值对复合钝化膜耐蚀性能的影响

Fig.1 Effect of pH on corrosion resistance of composite passivation film

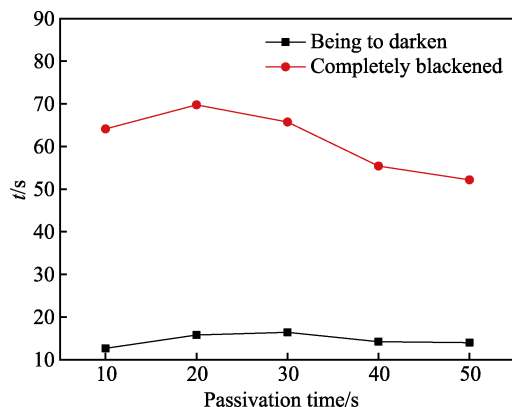


图2 钝化时间对复合钝化膜耐蚀性能的影响

Fig.2 Effect of passivation time on corrosion resistance of composite passivation film

2.3.3 钝化温度

复合钝化膜的钝化pH值为1,钝化时间为30 s,设置钝化温度分别为25、35、45、55、65℃。不同钝化温度的复合钝化膜耐5%乙酸铅情况如图3所示。分析数据并肉眼观测后发现,当钝化温度为55℃时,耐蚀性和外观状态都较其他钝化温度符合条件。温度升高,钝化变得困难,降低温度有利于钝化的发生^[16],但温度过低会导致钝化速度减慢。

2.4 复合膜的耐腐蚀性测试

2.4.1 中性盐雾试验结果

基体、未添加虫胶的单一钝化膜、铬酸盐钝化膜和在最佳条件下制备的复合钝化膜中性盐雾试验结果见表5。经过12 h中性盐雾试验,基体表面的白锈

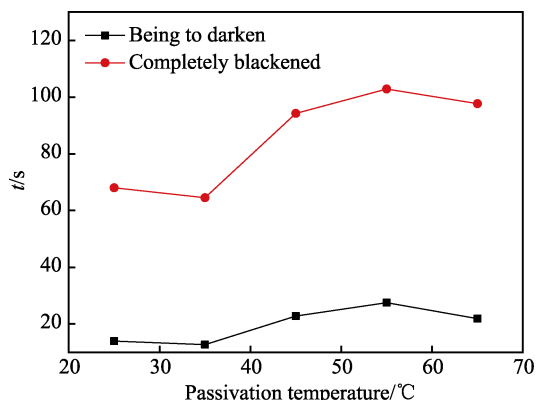


图3 钝化温度对复合钝化膜耐蚀性能的影响

Fig.3 Effect of passivation temperature on corrosion resistance of composite passivation film

表5 四种试样的中性盐雾试验测试结果

Tab.5 Testing results of neutral salt spray for four specimens

t/h	Corroded area /%			
	Substrate	Single sample	Composite sample	Chromate sample
6	10	0	0	0
12	70	<10	0	0
24	100	50	0	0
48		70	<2	<50
72		100	<10	70

面积已经达到了70%,单一钝化膜也出现了白锈,而铬酸盐钝化膜层和无水乙醇虫胶复合钝化膜层没有出现白锈,且还具有良好的光泽度。经24 h中性盐雾试验后,基体已经完全被腐蚀,单一钝化膜的白锈面积也达到了50%,铬酸盐钝化膜层和复合钝化膜层没有出现白锈,且光泽度良好。经48 h后,铬酸盐钝化膜层已经出现大面积的白锈,而无水乙醇虫胶复合钝化膜层的白锈面积小于2%,光泽度稍有减弱。中性盐雾试验72 h后,四种试样的腐蚀情况如图4所示。由图4可见,基体和单一钝化膜已经完全被腐蚀,铬酸盐钝化膜层的腐蚀率已经达到了70%,复合钝化膜的白锈腐蚀面积仅仅小于10%。用中性盐雾试验模拟海洋气候,其中氯化钠盐雾中的氯离子穿透金属表面的氧化层和保护层,与内部金属发生电化学反应^[17]。从盐雾试验结果分析,铬酸盐钝化膜和无水乙醇虫胶复合钝化膜致密,阻碍氯离子穿过膜层与基体发生反应,特别是无水乙醇虫胶复合钝化膜层具有良好的耐蚀性和光泽保持度。

2.4.2 5%乙酸铅点滴试验

基体、未添加虫胶的单一钝化膜、铬酸盐钝化膜和在最佳条件下制备的复合钝化膜的乙酸铅点滴试验结果见表6。由表6可知,复合钝化膜和铬酸盐钝化膜的耐腐蚀效果都较基体和单一钝化膜好,说明经铬酸盐钝化和无铬复合钝化的镀锌板耐腐蚀效果都得到了显著提高。

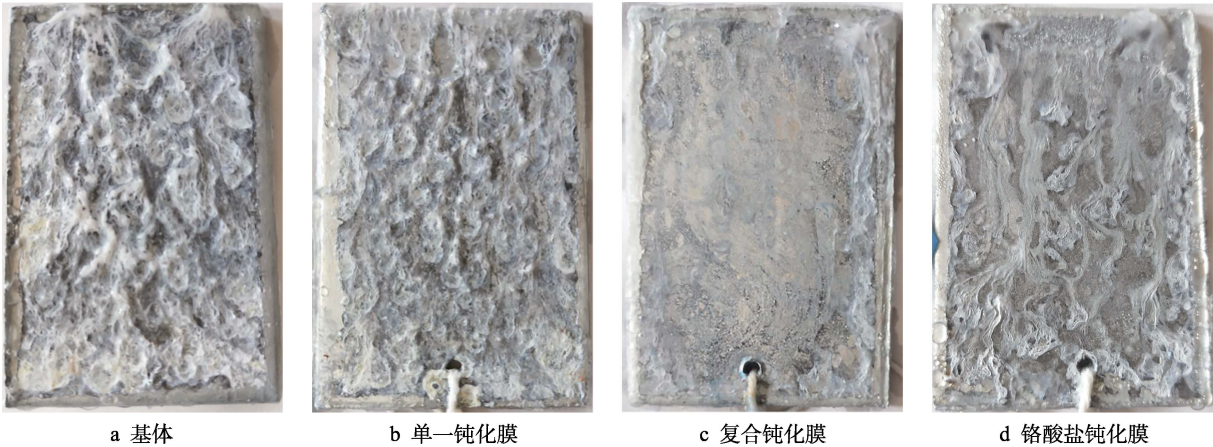


图 4 四种试样的中性盐雾试验测试结果

Fig.4 Testing results of neutral salt spray for four specimens: a) substrate; b) single passivation film; c) compound passivation film; d) chromate passivation film

表 6 四种试样的乙酸铅点滴试验结果
Tab.6 Results of lead acetate dropping corrosion test for four specimens

Experimental samples	<i>t</i> (Being to darken)/s	<i>t</i> (Completely blackened)/s
Substrate	1.30	28.80
Single sample	3.80	33.50
Composite sample	18.86	56.98
Chromate sample	45.62	122.32

2.4.3 复合钝化膜的附着力

手持无砂橡皮,以通常的压力来回摩擦试样表面 10 次后,通过肉眼观测到复合钝化膜没有磨损和脱落的情况。将摩擦后的复合钝化膜样板进行中性盐雾试验,结果显示:经 12 h 中性盐雾试验后,基体白锈面积超过 1/2,而复合钝化膜几乎没有出现白锈,测试附着力的部分也没有出现白锈。这是因为镀锌层经过复合钝化液钝化后,钝化液会溶解其表面的锌,在酸性条件下,基体与钝化液发生反应使锌溶解生成 Zn^{2+} ,硅酸盐与虫胶复合钝化液中的组分与 Zn^{2+} 发生反应,使得复合钝化膜具有优良的附着能力。

2.5 电化学性能

2.5.1 Tafel 极化曲线

测得的 Tafel 极化曲线如图 5 所示,腐蚀电位正移反映出金属表面从活化状态向钝化状态的转变^[18]。由图 5 可见,复合钝化膜和铬酸盐钝化膜自腐蚀电位较基体明显正移,说明复合钝化膜与铬酸盐钝化膜对腐蚀介质起到了抑制作用,基体、复合钝化膜和铬酸盐钝化膜的自腐蚀电流密度依次降低,且复合钝化膜和铬酸盐钝化膜都较基体降低了 1 个数量级。这是由于铬酸盐钝化膜和复合钝化膜的存在,延缓了阳极与阴极之间的电荷转移,减缓了腐蚀介质的浸入^[19],并对阳极反应中锌的溶解起到了抑制作用。从表 7 还可

以看出,铬酸盐钝化膜和复合钝化膜的极化电阻分别是基体的 16 倍和 5.6 倍,说明铬酸盐钝化膜和复合钝化膜具有良好的耐腐蚀性能。

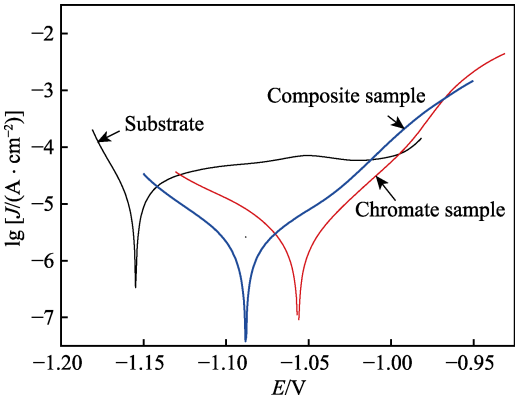


图 5 三种试样的 Tafel 极化曲线
Fig.5 Tafel polarization curve for three specimens

表 7 Tafel 曲线相关数据
Tab.7 Parameters of Tafel polarization curve

Experimental samples	E_{corr}/V	$J_{corr}/(\times 10^{-6} A \cdot cm^{-2})$	$R_{corr}/(\times 10^6 \Omega \cdot cm^{-2})$
Substrate	-1.1548	4.070	25
Composite sample	-1.0883	0.598	140
Chromate sample	-1.0563	0.741	400

2.5.2 交流阻抗 (EIS)

三种试样的交流阻抗 Nyquist 谱如图 6 所示。从图 6 可以看出,铬酸盐钝化膜和复合钝化膜的阻抗值较基体有较大的提高。在低频端和高端端,复合钝化膜分别出现了一个容抗弧。低频端阻抗值表示对电荷转移的阻碍能力的减弱,高频容抗弧对应于膜层的保护作用,两者表明复合钝化膜对腐蚀介质的阻碍能力增强。

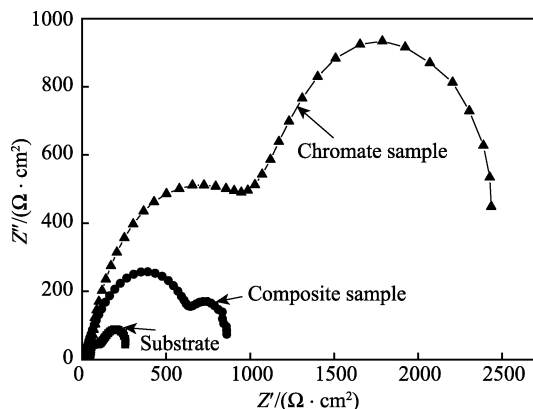


图6 三种试样的交流阻抗 Nyquist 谱
Fig.6 Nyquist plots for three specimens

三种试样的交流阻抗 Bode 谱如图 7 所示。从图 7 可以看出,在高频端,复合钝化膜的阻抗值随频率的减小上升得最快,说明阻抗值很大,同时复合钝化膜的相位角高于基体,说明添加虫胶的复合钝化膜耐腐蚀性能很好。阻抗谱出现 2 个时间常数,说明电解质溶液渗透到达涂层/基体的界面区形成了腐蚀反应微电池^[20]。三种试样的阻抗拟合等效电路如图 8 所示,阻抗谱拟合等效电路的参数值见表 8。其中 R_s 是参比电极到工作电极溶液的电阻; CPE_1-T 是钝化膜的电容; R_c 是钝化膜层电阻; CPE_2-T 是电化学反应的双电层电容; R_{ct} 是基体或膜层界面电荷转移电阻; $CPE-P$ 与膜层的均匀度有关,越接近 1,则表面越均匀平整。比较复合钝化膜和基体的 CPE_1-T 与 R_c 值可知:复合钝化膜的阻抗值增加,而电容值减小,说明复合钝化膜有效地覆盖了基体表面,填充了表面的微孔,抑制了电化学腐蚀。复合钝化膜的 CPE_2-P 值较铬酸盐钝化膜和基体更接近于 1,说明复合钝化膜中的有机物、无机物分布均匀,无机沉淀物有效的填充使得膜层平整。

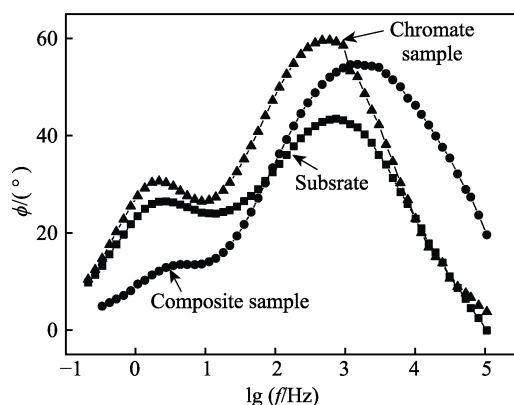
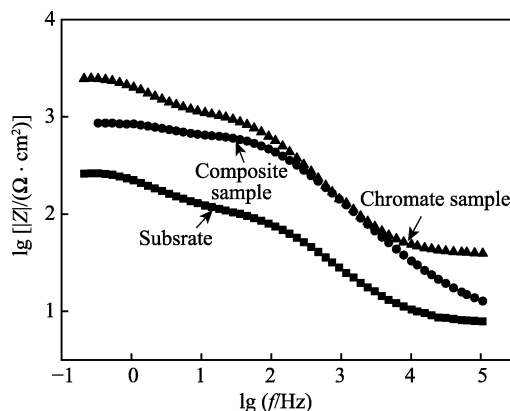


图7 三种试样的交流阻抗 Bode 谱
Fig.7 Bode plots for three specimens

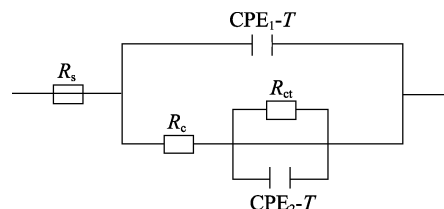


图8 三种试样的阻抗拟合等效电路
Fig.8 Model of equivalent circuits of three specimens

表 8 三种试样阻抗拟合参数值

Tab.8 Parameters of three specimens' impedance fitting equivalent circuits

Experimental samples	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_1-T/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	CPE_1-P	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_2-T/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE_2-P
Substrate	7.598	6.844×10^{-5}	0.732	107.4	1.237×10^{-3}	23.48	0.6958
Composite sample	10.260	1.281×10^{-5}	0.720	723.0	4.966×10^{-4}	200.70	0.9698
Chromate sample	38.400	6.792×10^{-6}	0.810	1141.0	1.212×10^{-4}	1923	0.8260

2.6 复合膜的微观形貌及组成

2.6.1 微观形貌

复合钝化膜的表面形貌如图 9 所示。从图 9a 可以看出,基体表面凹凸不平,且具有明显的褶皱,如点 1。褶皱是镀锌后水冷导致锌快速凝固而形成的。单一钝化时,表面布满小颗粒,且颗粒分布不均匀。复合钝化膜结构均匀、平整,对基体具有良好的覆盖性,镀锌板表面的细小划痕和镀锌后急速冷却时结晶产生的裂纹被复合钝化膜填充或者减弱^[21]。

2.6.2 红外光谱

采用 X 射线光电子能谱对比分析研究脱色脱蜡虫胶、无虫胶添加的单一钝化膜和添加虫胶的复合钝化膜,从而了解虫胶在复合钝化膜中的结构形式。

脱色脱蜡树脂是由羟基脂肪酸和倍半萜烯酸构成的聚酯混合物,平均分子量为 1000,分子中至少含有 1 个游离羧基、5 个羟基和 1 个醛基。脱色脱蜡虫胶的红外图谱如图 10 所示, 3442 cm^{-1} 处有宽而强的峰,证明有羟基—OH 的存在。 2971 、 2902 cm^{-1}

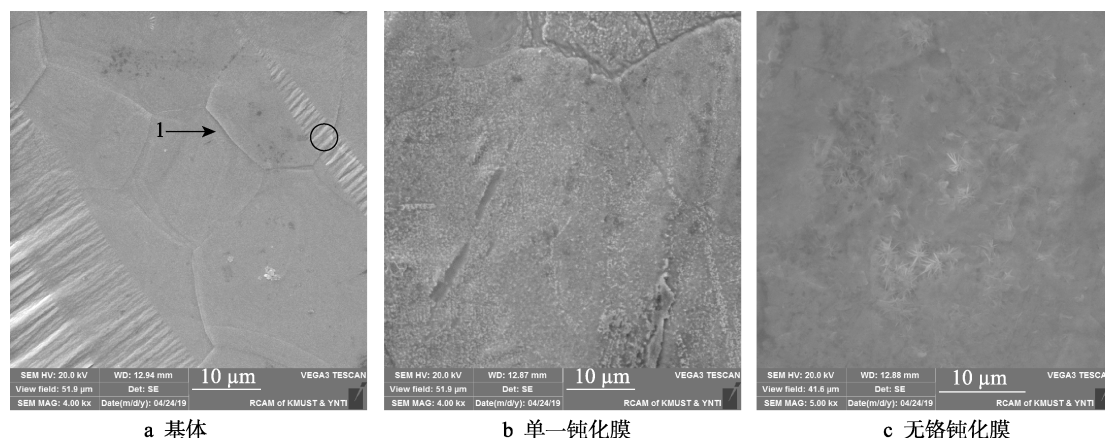


图 9 基体、单一钝化和无铬钝化膜的 SEM 形貌
Fig.9 SEM image of a) substrate; b) single passivation film; c) composite passivation film

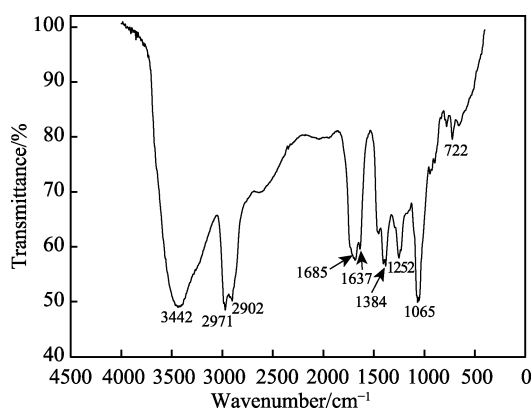


图 10 脱色脱蜡虫胶的红外光谱
Fig.10 FT-IR spectra of decolorized dewaxed shellac

处有两个尖锐的峰, 对称性好, 是 $-\text{CH}_2$ 的振动峰。 1685 cm^{-1} 为羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰; 1637 cm^{-1} 为醛基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰。 1384 、 1252 、 1065 cm^{-1} 有三个特征峰, 较尖锐。 722 cm^{-1} 处还有一个中等强度的尖锐峰。

无虫胶添加的单一硅酸钠钝化膜红外图谱, 见图 11。 3370 cm^{-1} 处有宽而强的峰, 证明有羟基 $-\text{OH}$ 的存在。 1693 、 1648 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{N}$, 1516 cm^{-1} 的峰是 $\text{C}=\text{C}$, 1027 cm^{-1} 是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动峰。

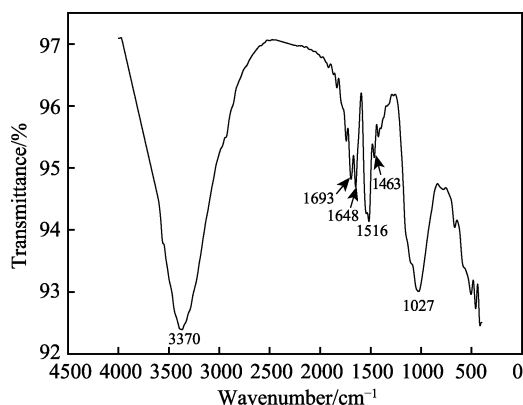


图 11 单一钝化膜的红外光谱
Fig.11 FT-IR spectra of single passivation film

添加虫胶的复合钝化膜的红外图谱如图 12 所示。图谱在 3745 cm^{-1} 附近出现一个峰, 是羟基的伸缩振动吸收峰。在 3311 、 3263 cm^{-1} 附近出现宽峰, 这是多分子缔合(多聚体)的羟基, 表明硅酸钠虫胶中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 并未完全缔合, 仍以 $\text{Si}-\text{OH}$ 的形式存在。 2920 、 2850 cm^{-1} 分别是虫胶的 $-\text{CH}_2$ 对称伸缩和不对称伸缩吸收峰。 2375 cm^{-1} 出现两个峰是 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 键合, 1652 、 1520 cm^{-1} 附近的峰是 $\text{C}=\text{O}$ 键合与 $\text{C}=\text{C}$ 键合, 1404 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 键合, 峰值在 1120 cm^{-1} 附近是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动峰, 说明大量 $\text{Si}-\text{OH}$ 键合缩合成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 。 $1032\sim 1159\text{ cm}^{-1}$ 出现明显的宽化现象, 可能是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Zn}$ 键吸收峰的相互重叠所致, 这说明钝化液与镀锌层发生了反应。

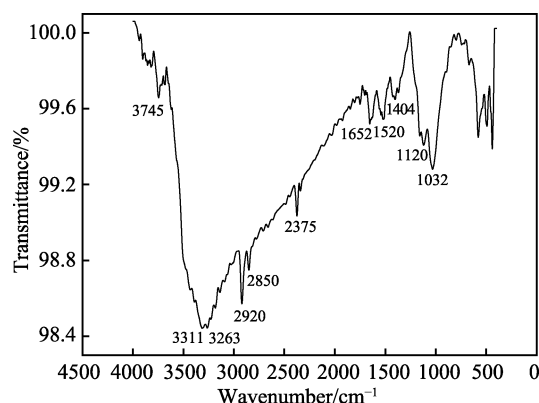


图 12 复合钝化膜的红外光谱
Fig.12 FT-IR spectra of composite passivation film

比较上述的脱色脱蜡虫胶、无虫胶添加的单一钝化膜以及添加虫胶复合钝化膜的红外图谱可知, 虫胶树脂的基团为 $-\text{OH}$ 、醛基 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{CH}_2$ 等基团, 单一钝化膜没有虫胶的特征峰值及基团。分析红外谱图可知, 添加虫胶的复合钝化膜具有羟基、醛基和 $-\text{CH}_2$ 等基团, 说明复合钝化膜中存在虫胶树脂。

2.6.3 XPS 图谱

为了进一步研究钝化膜的结构组成与元素, 对添

加虫胶的复合钝化膜表面进行 XPS 扫描分析。膜层表面的 XPS 全谱图见图 13。由图 13 可见,复合钝化膜主要由 Zn、C、O、Na、Si 和 N 等元素组成,其中 C 和 O 元素信号较强,不可能来自外界污染。

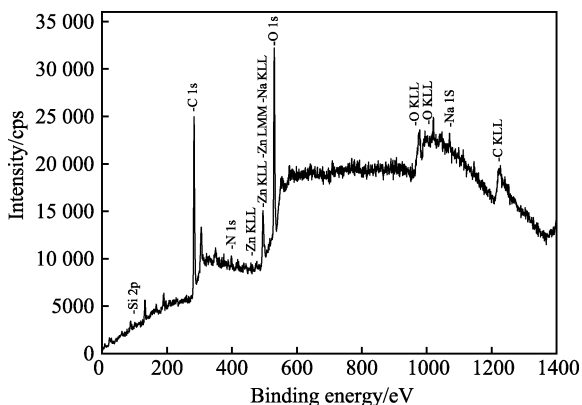
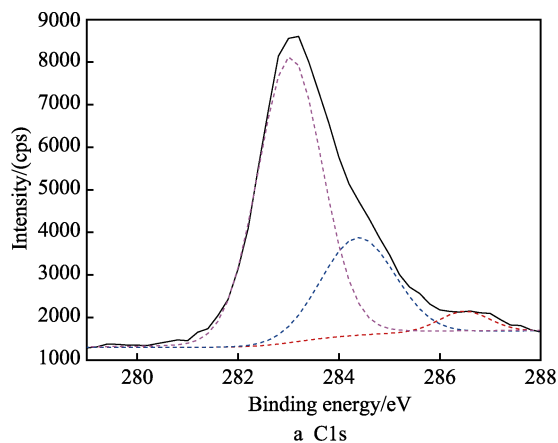
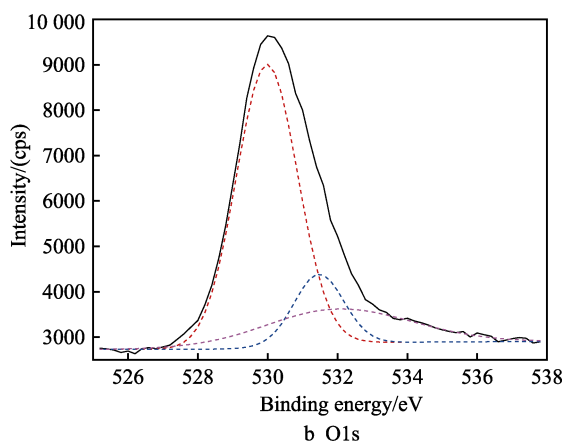


图 13 复合钝化膜的 XPS 能谱

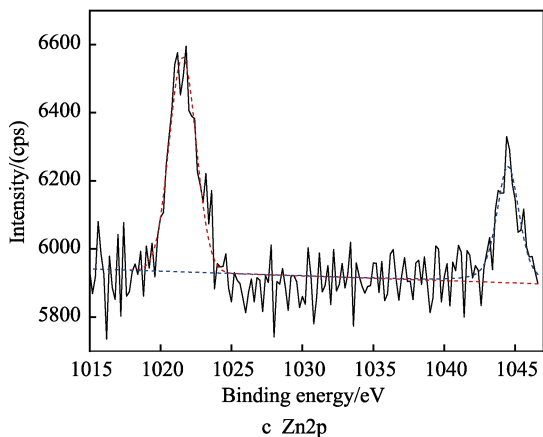
Fig.13 XPS energy spectrum of composite passivation film



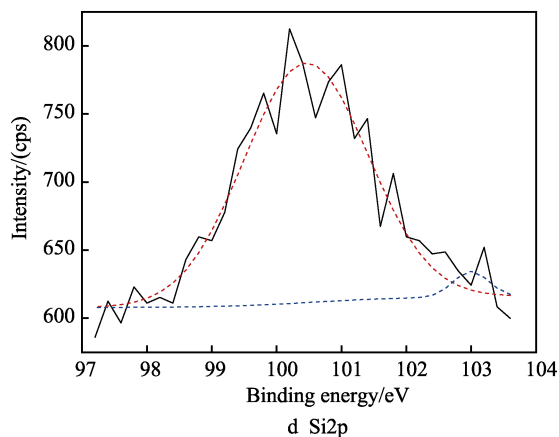
a C 1s



b O 1s



c Zn 2p



d Si 2p

图 14 复合钝化膜表面 C、O、Zn、Si 元素的 XPS 能谱

Fig.14 XPS energy spectra of C, O, Zn and Si for composite passivation film

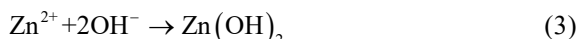
2.7 钝化膜成膜机理的讨论

通过电化学和扫描电镜、红外、X 射线光电子图谱等检测手段,并结合试验结果进行分析,得到如下结论:复合钝化膜表面由许多结构组成,且复合钝化膜形成过程可以分为两个阶段,一是钝化液溶解镀锌

为了能更具体地体现各种元素在钝化膜中的结构形式,采用光电子能谱对膜层中的 C、O、Zn 和 Si 元素进行分析。复合钝化膜试样的 C1s、O1s、Zn2p 和 Si2p 的 XPS 解析如图 14 所示。可见 C1s 主要是由 283.03、284.38、286.49 eV 这三个拟合峰组成,其中 283.03、284.38 eV 是碳化物 SiC 的结合能,286.49 eV 是醛基、C—O 和 C—N 的结合能。O1s 主要由 529.98、531.47、531.99 eV 三个拟合峰组成,其中 529.98 eV 是 SiO₂ 和金属氧化物 ZnO 的结合能,531.47 eV 是 O—H、有机硅和 O—Si 的结合能,531.99 eV 是 O²⁻ 的结合能。从锌的解析图中可以看出,峰值对应的结合能为 1021.56、1044.50 eV,故可以推断出锌是以二价形式存在于钝化膜表面。对 Si 进行拟合,得到三个拟合峰,100.45 eV 是 Si—C 的结合能,103.0 eV 是硅酸盐和 SiO₂ 的结合能。根据上述分析可以推测出,钝化膜层中含有 ZnO、SiO₂、Zn(OH)₂、有机硅和虫胶树脂等。

层,二是镀锌层与钝化液中的硅酸钠以及虫胶结合。

1) 钝化液溶解镀锌层表面的锌,在溶解过程中生成 Zn²⁺。此过程是微电池反应,在钝化过程中,镀锌层表面的 pH 值增大,此时溶解的 Zn²⁺ 与 OH⁻ 反应生成 Zn(OH)₂ 胶体,最后脱水缩合为 ZnO 沉积在钝化膜层上。



2) 钝化液中的硅酸盐以及虫胶与镀锌层结合, 具体结构如图 15 所示。

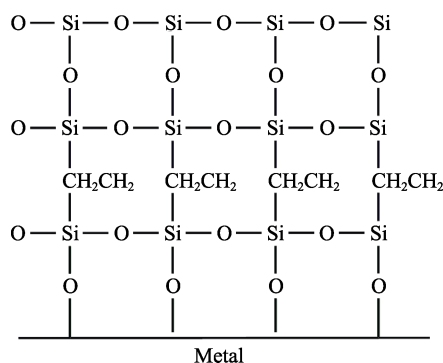


图 15 硅酸盐和虫胶在金属表面的成膜结构

Fig.15 Film-forming structure of silicate and shellac on metal surface

根据上述实验及研究发现, 虫胶与基体之间是以化学键的方式结合, 并非简单地物理吸附作用。溶解的虫胶树脂产生的大量醛基、羟基和 $-\text{CH}_2$ 等基团, 与硅酸盐反应, 交联生成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2$ 立体网状结构覆盖在基体表面, 由 $\text{Si}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 脱水缩合产生的 SiO_2 和 ZnO 沉积在空隙内。添加虫胶复合钝化膜中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2$ 结构较无虫胶单一钝化膜的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构更加致密, 更易形成无空隙的薄膜, 使得钝化膜表面平整致密, 可有效阻碍腐蚀介质的侵入。

3 结论

1) 以硅酸盐为主成膜剂添加虫胶溶解液制备无铬复合钝化液, 通过正交试验和单因素试验确定了最佳方案: 硅酸钠 20 g/L、硝酸 6 mL/L、双氧水 40 mL/L 和虫胶的无水乙醇溶解液 3 mL/L, 复合钝化膜的钝化时间为 30 s, 钝化温度为 55 °C, 钝化 pH 值为 1, 干燥方式为自然晾干。

2) 经上述复合钝化液处理的镀锌板经 48 h 中性盐雾试验后, 白锈面积仅 2%。在乙酸铅点滴试验中, 变黑时长较基体有明显的延长。复合钝化膜的附着力良好, 且电化学实验显示, 复合钝化膜的自腐蚀电位明显正移, 极化电阻是基体的 5.6 倍。试验说明复合钝化膜的存在使镀锌板耐蚀性能明显增强。

3) 钝化液与镀锌层接触并溶解其表面的锌, 生成 $\text{Zn}-\text{OH}$ 。在钝化的过程中, $\text{HO}-\text{Si}-\text{CH}_2$ 等键合与 $\text{Zn}-\text{OH}$ 发生复杂的反应结合在一起, 在镀锌层表面形成钝化膜。通过自然晾干过程, 钝化膜脱水缩合为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Zn}$ 键合, 并且与虫胶中的一 CH_2 键合形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2$ 三维立体骨架, 像

一张致密的网, 抑制了外界环境中的水、大气等腐蚀介质的侵入, 对镀锌板起到了有效的保护作用。

参考文献:

- [1] 李逸. 基于 BP 神经网络模型热镀锌锌层厚度控制研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2017.
LI Yi. Study on thickness control of hot dip galvanizing zinc based on BP neural network model[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2017.
- [2] 周英伟, 高波, 徐宁, 等. 热镀锌板无铬钝化技术研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(10): 82-90.
ZHOU Ying-wei, GAO Bo, XU Ning, et al. Chromium-free passivation technology for hot dip galvanized sheet[J]. Surface technology, 2017, 46(10): 82-90.
- [3] LI J Z, LI Y J, TIAN X H, et al. The hardness and corrosion properties of trivalent chromium hard chromium[J]. Materials sciences and applications, 2017, 13(8): 1014-1026.
- [4] 高志强, 江杜明, 张启福, 等. 热镀锌层复合钝化处理研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(11): 834-839.
GAO Zhi-qiang, JIANG Du-ming, ZHANG Qi-fu, et al. Advancement in chromium-free composite conversion coating on hot-dip zinc coating[J]. Corrosion and protection, 2017, 38(11): 834-839.
- [5] 郭太雄, 刘常升, 徐权, 等. 热镀锌双硅烷无铬钝化成膜机理及膜层性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(5): 534-538.
GUO Tai-xiong, LIU Chang-sheng, XU Quan, et al. Formation mechanism and properties of Cr-free double silane passivation film on hot-dip galvanizing steel sheet[J]. Corrosion science and protection technology, 2017, 29(5): 534-538.
- [6] 郑兴睿, 刘成, 于晓华, 等. 无铬复合钝化膜的微观组织结构及耐腐蚀性能[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 197-203.
ZHENG Xing-rui, LIU Cheng, YU Xiao-hua, et al. Micro-structure and corrosion resistance of chromium-free composite passive film[J]. Surface technology, 2018, 47(8): 197-203.
- [7] CHENG Y T, JEN S L, PEI L C, et al. A two-step roll coating phosphate/molybdate passivation treatment for hot-dip galvanized steel sheet[J]. Corrosion science, 2010, 52(10): 3385-3393.
- [8] CHEN D, GU H Z, HUANG A, et al. Towards chrome-free lining for plasma gasifiers using the CA6-SiC castable based on high-temperature water vapor corrosion[J]. Ceramics international, 2019, 45(9): 12429.
- [9] LIU Q, MA R N, DU A, et al. Investigation of the anti-corrosion properties of graphene oxide doped thin organic anticorrosion films for hot-dip galvanized steel[J]. Applied surface science, 2019, 480: 646-654.
- [10] DEEPA M J, ARUNIMA S R, RISWANA G, et al. Exploration of Mo incorporated TiO_2 composite for sustained biocorrosion control on zinc coating[J]. Applied surface science, 2019, 494: 361-376.

(下转第 279 页)

- boiler tubes[J]. Proceedings of the CSEE, 2017, 37(1): 149-160.
- [11] AGÜERO A, MUELAS R, GUTIÉRREZ M, et al. Cyclic oxidation and mechanical behaviour of slurry aluminide coatings for steam turbine components[J]. Surface & coatings technology, 2007, 201(14): 6253-6260.
- [12] AGÜERO A, MUELAS R, PASTOR A, et al. Long exposure steam oxidation testing and mechanical properties of slurry aluminide coatings for steam turbine components[J]. Surface & coatings technology, 2005, 200(5-6): 1219-1224.
- [13] 孙建春, 盛光敏, 王越田, 等. 工业纯铁表面不锈钢化改性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011(S2): 379-383. SUN Jian-chun, SHENG Guang-min, WANG Yue-tian, et al. Study on the surface stainless-steel-like alloying of commercial iron[J]. Rare metal materials and engineering, 2011(S2): 379-383.
- [14] 彭振军, 徐惠, 齐玉明, 等. 金属表面自纳米化及其复合改性技术研究进展[J]. 表面技术, 2019(8): 122-128. PENG Zhen-jun, XU Hui, QI Yu-ming, et al. Research progress of metal surface self-nanocrystallization and composite modification technology[J]. Surface technology, 2019(8): 122-128.
- [15] BOULESTEIX C, KOLARIK V, PEDRAZA F. Steam oxidation of aluminide coatings under high pressure and for long exposures[J]. Corrosion science, 2018, 144: 328-338.
- [16] 蔡志刚, 谢涛. 锅炉管的高温腐蚀及渗铝防护[J]. 热力发电, 1996(1): 3-13. CAI Zhi-gang, XIE Tao. High temperature corrosion of boiler tubes and their protection by aluminizing[J]. Thermal power generation, 1996(1): 3-13.
- [17] ZHOU Z H, XIE F, HU J. A novel powder aluminizing technology assisted by direct current field at low temperatures[J]. Surface & coatings technology, 2008, 203(1-2): 23-27.
- [18] 王心悦, 辛丽, 韦华, 等. 高温防护涂层研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(3): 175-183. WANG Xin-yue, XIN Li, WEI Hua, et al. Progress of high-temperature protective coatings[J]. Corrosion science and protection technology, 2013, 25(3): 175-183.
- [19] SHEN M L, ZHU S L, WANG F H. A general strategy for the ultrafast surface modification of metals[J]. Nature communications, 2016, 7: 13797.
- [20] YAN P, DENG J X, CUI H B, et al. Finite element analysis of thermal stress in multi-arc ion plated ZrTiN hard coatings[J]. Advanced materials research, 2010, 139: 369-373.
- [21] SANZ J B, GARCÍA R R, KOLARIK V, et al. Influence of the slurry thickness and heat treatment parameters on the formation of aluminium diffusion coating[J]. Oxidation of metals, 2017, 88(1-2): 179-190.
- [22] HUANG J Y, LU J T, ZHANG X X, et al. Preparation and characterization of slurry aluminide coating on TP347H FG stainless steel[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2019, 50(8): 3776-3784.
- (上接第 271 页)
- [11] CHENG Y T, JEN S L, PEI L C, et al. A roll coating tungstate passivation treatment for hot-dip galvanized sheet steel[J]. Surface and coatings technology, 2011, 205: 5124-5129.
- [12] 陈晓鸣, 陈又清, 张弘, 等. 紫胶虫培育与紫胶加工[M]. 北京: 中国林业出版社, 2008: 205. CHEN Xiao-ming, CHEN You-qing, ZHANG Hong, et al. Lactobacillus cultivation and shellac processing[M]. Beijing: Chinese Forestry Publisher, 2008: 205.
- [13] 王胜民, 赵晓军, 党建伟, 等. 批量热浸镀锌工艺机理的研究现状[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 19-25. WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun, DANG Jian-wei, et al. Research status of the process mechanism of batch hot-dip galvanizing[J]. Surface technology, 2016, 45(5): 19-25.
- [14] 卢锦堂, 许乔瑜, 孔纲, 等. 热浸镀技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005: 91-95. LU Jin-tang, XU Qiao-yu, KONG Gang, et al. Hot dip coating technology and application[M]. Beijing: China Machine Press, 2005: 91-95.
- [15] 刘明磊. 正交试验设计中的方差分析[D]. 黑龙江: 东北林业大学, 2011. LIU Ming-lei. Variance analysis of orthogonal experimental design[D]. Heilongjiang: Northeast Forestry University, 2011.
- [16] 李昇. 金属表面转化膜技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 316. LI Yi. Metal surface conversion film technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 316.
- [17] 申丹华, 刘向. 中性盐雾试验浅析[C]// 第十一届河南省汽车工程科技学术研讨会. 洛阳: 河南省汽车工程学会, 2014. SHEN Dan-hua, LIU Xiang. Analysis of neutral salt spray test[C]. 11th Henan auto engineering science and technology symposium. Luoyang: Society of Automotive Engineers of Henan, 2014.
- [18] 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. Chromium-free inorganic /organic composite passivation film on surface of galvanized steel[J]. Electroplating and finishing, 2013, 32(10): 37-42.
- [19] 高波, 董立洋, 朱广林, 等. 热镀锌板双硅烷无铬钝化膜性能的研究[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 202-206. GAO Bo, DONG Li-yang, ZHU Guang-lin, et al. Properties of bis-silane chromium-free passive film on hot-dip galvanized steel[J]. Surface technology, 2017, 46(6): 202-206.
- [20] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 156-160. CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. Introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2015: 156-160.
- [21] 王雷. 镀锌板表面硅烷复合钝化膜的制备、性能和成膜机理[D]. 辽宁: 东北大学, 2012. WANG Lei. The mechanism of formation, preparation and performance of silanes composite passive film on galvanized steel[D]. Liaoning: Northeastern University, 2012.