

热镀锌层上改进型硅烷膜的耐蚀性能

吴海江^{1,2} 杨飞英¹ 卢锦堂²

(1. 湖南科技大学机电工程学院 湘潭 411201; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘要: 采用添加钼酸盐和磷酸盐的改进型硅烷溶液处理热镀锌钢板,应用俄歇电子能谱(AES)技术分析了膜层中元素的分布。结果表明,改进型硅烷膜为双层结构,外层是较厚的 C-Si-O,内层是 Mo-P-O-Zn 复合物。通过中性盐雾实验(NSS)、极化曲线和电化学交流阻抗谱(EIS)研究了膜层的耐蚀性能。结果显示,该膜层的耐蚀能力接近于铬酸盐钝化膜,是替代传统铬酸盐钝化的良好选择。

关键词: 热浸镀锌 硅烷膜 钼酸盐 耐蚀性能

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2009)02-0119-04

1 前言

一直以来,铬酸盐钝化以其工艺简单、成本低廉和对高腐蚀环境中的 Zn 防蚀效果好而得到广泛应用。但是,Cr(VI)有剧毒且致癌^[1],对人体和环境存在严重危害,随着环境意识的加强,各国科研工作者一直在努力寻找替代铬酸盐的符合健康安全和环保要求的低毒或无毒无铬钝化剂。

有机硅烷化处理是近年来发展起来的一种新型金属表面防护性处理工艺,由于无污染、对环境友好和处理件耐蚀性较好,受到人们的青睐^[2]。硅烷试剂合成简单,具有独特的结构和性能,一般含有 $X_3Si(CH_2)_nY$ 结构,其中 X 代表可水解基团, Y 代表有机官能团。有机官能团硅烷可水解生成硅醇 Si-OH,硅醇与 Zn 表面结合及自身交联在 Zn 层表面形成一层致密的保护膜,从而大幅度提高基体金属 Zn 的耐蚀性^[3~7],具有很好的工业应用前景,不过其耐蚀性能与铬酸盐钝化处理效果相比,尚有一段距离。

考虑到钼酸盐是 Zn 层良好的钝化剂^[8~11],为进一步改善膜层耐蚀性能,本文选择了一种无毒的乙烯基硅烷作为成膜剂,加入磷酸盐,与有缓蚀作用的钼酸盐组成复合处理液,对镀锌层处理后获得改进型复合膜层,以代替有毒的铬酸盐钝化工艺;同时,着重研究了该改进型硅烷膜层的耐蚀性,并对耐蚀性的机理作了探讨。

2 实验方法

将尺寸为 40 mm×30 mm×2 mm 的 Q235 钢板试样在熔融 Zn 浴中进行热浸镀,其工艺过程为热碱浴除油→热水冲洗→酸洗除锈→冷水冲洗→助镀(助镀剂为 150 g/L NH_4Cl +150 g/L $ZnCl_2$)→烘干,再置于 SG2-7.5-10 型坩锅电炉中,在盛有 10 kg Zn 液的石墨坩锅中热浸镀锌,浸 Zn 温度为 $450\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$,浸镀时间为 1 min 左右,之后缓慢地取出,立即水冷,即获得实验所需的基体试样。热镀锌所用 Zn 为 GB99.995 级纯 Zn 锭($\geq 99.995\text{mass}\%$),用 STH-1 型测厚仪测量镀锌层厚度均约为 50 μm ,其中铁锌合金层厚约 30 μm 、自由锌层厚约 20 μm 。

硅烷溶液的配比是:硅烷 7% (体积比),甲醇蒸馏水体积比为 10 : 90;搅拌水解 1 h~2 h,直到溶液变清澈为止。用 1 mol/L 乙酸或 1 mol/L 氨水调节溶液的 pH 值为 4。改进型硅烷溶液的配比为:在硅烷溶液的基础上添加 5 g/L 钼酸钠和适量磷酸盐及少量添加剂。所用硅烷为乙烯基三甲氧基硅烷,外观为无色至浅黄色透明液体,具有酯的气味,含量 $\geq 95.0\%$,国外对应牌号为 A-171 (美国联炭公司),分子式为 $CH_2=CH-Si(OCH_3)_3$ 。实验过程中,没有对工业级的硅烷做进一步的净化处理。

将准备好的热镀锌试样施行如下的处理工艺:

- (1) 不经任何后处理的热镀锌试样,记为 HDG;
- (2) 将 HDG 试样浸于硅烷溶液中 2 min,温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$,取出后自然干燥,记为 Sil;
- (3) 将 HDG 试样浸入改进型硅烷溶液中 2 min,温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$,取出后自然干燥,记为 Sil+Mo;
- (4) 将 HDG 试样在 2 g/L 的重铬酸钠溶液中常温钝化 30 s,取出后自然干燥,记为 Chr。

定稿日期: 2007-09-26

作者简介: 吴海江,男,1975年生,博士,研究方向为金属腐蚀与防护

通讯作者: 吴海江, E-mail: haijiang_wu@126.com

采用 YWX/Q-150 型塔式盐雾腐蚀试验箱, 按照 ISO3768 对试样进行中性盐雾实验。将试样分别连续喷雾 2 h、4 h、6 h、8 h、16 h、24 h, 以连续喷雾一定时间后试样表面产生白锈的面积(取 3 个平行试样的平均值)来评价不同处理工艺所得膜层的耐腐性能。

在 CHI604B 电化学工作站(上海辰华仪器公司生产)上测定极化曲线和电化学阻抗谱(EIS), 腐蚀介质为 5%NaCl 溶液, 测试温度为室温。采用三电极体系, 工作电极用环氧树脂涂封, 露出 1 cm² 工作面积, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。动电位扫描速度为 1 mV/s, 实验数据用电化学工作站所附带软件处理。在 EIS 测试开始前观察工作电极的自然腐蚀电位的变化, 待其稳定后在自然腐蚀电位下进行测量, 激励信号为幅值 5 mV 的正弦波, 频率范围为 10⁻²Hz~10⁵Hz。

采用俄歇电子能谱(AES)技术分析膜层的结构和成分, 仪器为美国 Perkin-Elmer PHI-550 ESCA/SAM 多功能电子能谱仪, 测量电子束压为 3 kV, 束流为 1 μ A, Ar⁺ 刻蚀电压为 2 kV, 刻蚀面积为 1 mm \times 1 mm。

3 结果与讨论

3.1 中性盐雾实验

从中性盐雾实验结果(图 1)知, HDG 试样经盐雾腐蚀 2 h 后表面有 60% 白锈面积, 8 h 后表面几乎完全为白锈所覆盖; 而 Sil 试样表面盐雾腐蚀 6 h 只见少量白锈, Sil+Mo 试样表面 8 h 内仅有微小的变色, 且肉眼几乎观察不到白锈; 24 h 之后, Sil 试样表面的白锈面积达到 30%, 而 Sil+Mo 试样的耐蚀能力得到了显著地提高, 出现白锈的面积只有 15%, 接近于铬酸盐钝化膜的耐蚀能力。

3.2 电化学测试

3.2.1 极化曲线测试 图 2 给出了不同工艺处理的试样在 5%NaCl 溶液中的电化学极化曲线。可见, 与 HDG 试样相比, Sil+Mo 和 Chr 试样的腐蚀电位均有不同程度的上升, 说明诱发腐蚀更加困难。经过硅烷溶液、改进型硅烷溶液和铬酸盐钝化液处理后, 试样的阳极和阴极分枝均向低电流密度方向移动, 尤

其是很大程度上抑制了腐蚀反应的阴极过程, 即热镀锌板上 O 还原的极限电流密度比未经任何处理的热镀锌的要小得多, 同样阳极电流密度也降低, 这说明膜层对热镀锌板的腐蚀保护作用是由于膜层抑制了热镀锌表面的部分 O 还原反应和阻止了膜层孔隙上金属的溶解。Sil+Mo 试样与 Chr 试样的腐蚀电流密度非常接近, 说明二者的耐蚀能力也相近。

极化曲线拟合所得的相关电化学腐蚀参数列于表 1。与 HDG 试样相比, Sil, Sil+Mo 和 Chr 试样的腐蚀电流密度 I_{corr} 依次降低, 极化电阻 R_p 值依次增大 8 倍、45 倍和 53 倍, 表明耐蚀性能显著提高, 经过改进型硅烷溶液处理之后, 热镀锌层的耐蚀能力已经接近于铬酸盐钝化膜。

3.2.2 EIS 测试 图 3 是经不同工艺处理的试样在 5%NaCl 溶液中开路电位下的 Nyquist 图。对于 HDG 试样来说, 阻抗谱由两个容抗弧(一个高频容

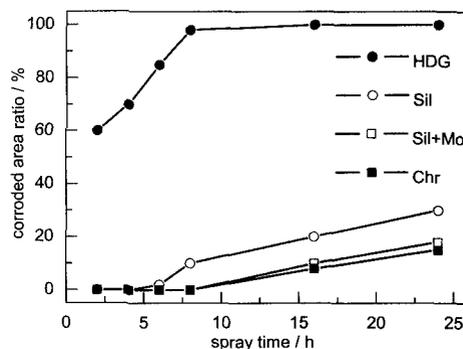


Fig.1 Results of neutral salt spray test of the HDG, Sil, Sil+Mo and Chr samples

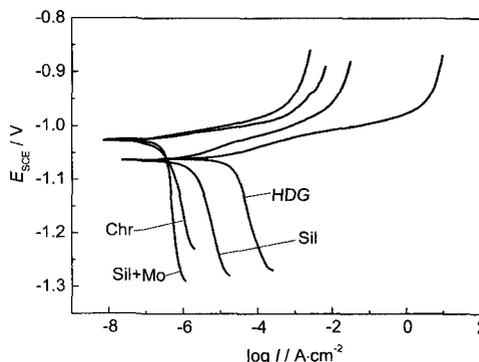


Fig.2 Potentiodynamic polarization curves obtained under immersion in 5% NaCl for the HDG, Sil, Sil+Mo and Chr samples

Table 1 Relative electrochemical parameters from polarization curves

samples	$E_{corr,SCE}/mV$	b_a/mV	b_c/mV	$I_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	$R_p/k\Omega \cdot cm^2$
HDG	-1061	18.6	285	13.00	0.58
Sil	-1057	19.0	293	1.40	5.5
Sil+Mo	-1025	17.5	358	0.27	26.8
Chr	-1027	19.2	309	0.25	31.4

抗弧和一个低频容抗弧)和一个低频感抗弧组成。Zn 层在含 Cl^- 的腐蚀介质中,其表面将产生碱式氯化锌和 ZnO 的腐蚀混合物^[12]。高频容抗弧源于 Zn 表面腐蚀混合物的形成,该膜层具有腐蚀保护作用,抑制电荷的转移;低频容抗弧源于电解质在膜层空隙中的扩散作用;低频感抗弧是由于 Zn 层的溶解^[13,14]。高频阻抗值较小,仅为 $300 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明腐蚀反应进行得较剧烈。热镀锌层表面无保护膜时,由于没有任何阻挡, O_2 易于到达基体表面进行还原反应,并且 Zn 基体直接与腐蚀介质接触,容易进行阳极溶解反应。Sil、Sil+Mo 和 Chr 试样的 Nyquist 图都表现为两个半圆特征,一个高频容抗弧和一个低频容抗弧。低频感抗弧消失说明几种保护膜都明显抑制了 Zn 层的溶解。从图中可以看出, Sil+Mo 试样的阻抗值较 Sil 试样明显增大,与铬酸盐钝化膜的阻抗值相差不多,显示出优良的耐蚀性能,说明已经接近于铬酸盐钝化膜的耐蚀水平,改进硅烷处理工艺可成为取代铬酸盐钝化的无铬钝化工艺的最佳选择之一。

3.3 膜层结构

图 4 是 Sil+Mo 试样膜层的深度分布曲线。可以看出,试样上具有厚的 C 层以及 Si 和 O 层, C 层不能用表面 C 污染的效应来解释,所以膜层上的 C 来源于硅烷。由分析可知,试样表面形成了 Mo-P-Si-

Zn-O-C 复合体系膜层,其外层是较厚的 C-Si-O,含有少量的 Mo、P,内层是 Mo-P-O-Zn 复合物。随着溅射时间的延长,表面活性 C 峰降低。根据 Ar 的溅射速率,计算出膜层的厚度约为 350 nm。

3.4 改进型硅烷膜的耐蚀机理分析

硅烷水解后会产生大量的硅醇 Si-OH,热镀锌试样浸入其中, Si-OH 会通过 H 键吸附在镀锌层表面,形成 Si-O-Zn 共价键,其余的硅醇相互之间会脱水缩合,通过 Si-O-Si 键交联形成网状结构,覆盖在外层^[5]。虽然显著提高了镀锌层的耐蚀性,但是不及铬酸盐钝化效果。

硅烷溶液中添加钼酸盐后,膜层耐蚀性能得到了明显的提高。根据 AES 深度分析结果(图 4),根本原因在于在镀锌层上生成了双层膜结构。一般而言, pH 值对钼酸盐钝化膜的形成有着重要的影响,在镀锌层表面形成质量良好的钝化膜, pH 值必须处于 2~5 之间^[15],而改进型硅烷溶液的 pH 值为 4,所以在锌层表面形成了内层类似于钼酸盐钝化膜的双层膜结构,对整个膜层的抗蚀性的提高起到了相当大的作用。

4 结论

(1) 热浸镀锌层采用经过钼酸盐改进的硅烷溶液处理后,可以推迟锌层出现白锈的时间,其抗蚀性能已接近铬酸盐钝化水平,可替代传统铬酸盐转化膜。

(2) 经改进型硅烷溶液处理后,在热镀锌板上形成了 Mo-P-Si-Zn-O-C 复合体系膜层,其外层是较厚的 C-Si-O,含有少量的 Mo、P,内层是 Mo-P-O-Zn 复合物。

参考文献

- [1] Eichinger E, Osborne J, Cleave T V. Hexavalent chromium elimination: an aerospace industry progress report[J]. Met. Finish., 1997, 95(3): 36-41
- [2] Liu L, Hu J M, Zhang J Q, et al. Progress in anti-corrosive treatment of metals by silanization [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2006, 26(1): 59-64
(刘惊, 胡吉明, 张鉴清等. 金属表面硅烷化防护处理及其研究现状 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(1): 59-64)
- [3] Yuan W, van Ooij W J. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates [J]. J. Colloid Interface Sci., 1997, 185(1): 197-209
- [4] Puomi P. Performance of silane treated primed hot-dip galvanized steel[J]. Anti-Corros. Meth. Mater., 2001, 48(1): 7-17
- [5] Zhu D Q, van Ooij W J. Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxy-silylpropyl]amine[J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(7): 1113-1125
- [6] Montemor M F, Rosqvist A, Fagerholm H, et al. The

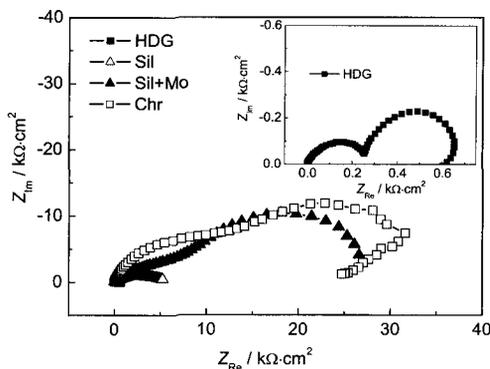


Fig.3 EIS Nyquist plots for the HDG, Sil, Sil+Mo and Chr samples immersed in 5% NaCl solution

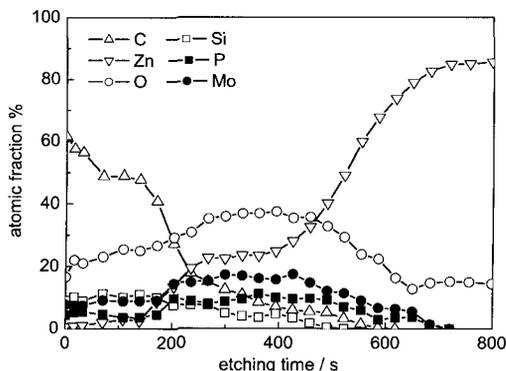


Fig.4 Auger depth profiles obtained on the Sil+Mo sample

- early corrosion behaviour of hot dip galvanised steel pretreated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane[J]. Prog. Org. Coat., 2004, 51(3): 188-194
- [7] Trabelsi W, Dhouibi L, Triki E, et al. An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanised steel pretreated with aminosilanes[J]. Surf. Coat. Technol., 2005, 192 (2): 284-290
- [8] Treacy G M, Wilcox G D, Richardson M O W. Behaviour of molybdate-passivated zinc coated steel exposed to corrosive chloride environments[J]. J. Appl. Electrochem., 1999, 29 (5): 647-654
- [9] Lu J T, Kong G, Chen J H, et al. Growth and corrosion behavior of molybdate passivation film on hot dip galvanized steel[J]. Trans. Nonferrous. Met. Soc. Chin., 2003, 13 (1): 145-148
- [10] Magalhaes A A O, Margarit I C P, Mattos O R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces[J]. J. Electroanal. Chem., 2004, 572 (2): 433-440
- [11] Han K P, Fang J L. XPS and AES studies of anticorrosive colour film on zinc[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 1997, 17(1): 41-45
(韩克平, 方景礼. 用 XPS 和 AES 研究锌表面彩色防腐蚀膜 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(1): 41-45)
- [12] Amirudin A, Thierry D. Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings[J]. Prog. Org. Coat., 1996, 28(1): 59-75
- [13] Cachet C, Ganne F, Maurin G, et al. EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulfate medium. Part I: bulk zinc[J]. Electrochim. Acta, 2001, 47(3): 509-518
- [14] Cachet C, Ganne F, Joiret S, et al. EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part II: zinc coatings[J]. Electrochim. Acta, 2002, 47(21): 3409-3422
- [15] Lu J T, Kong G, Chen J H, et al. Passivation of galvanized steel by molybdate[J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2001, 13(1): 46-48
(卢锦堂, 孔纲, 陈锦虹等. 热镀 Zn 层钼酸盐钝化工艺 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(1): 46-48)

ANTI-CORROSION PERFORMANCE OF THE MODIFIED SILANE FILMS ON HOT-DIP GALVANIZED STEEL

WU Haijiang^{1,2}, YANG Feiying¹, LU Jintang²

(1. School of Electromechanism Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201;

2. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract: Hot-dip galvanized steel samples have been treated in a solution containing molybdate, phosphate and silane. The distribution of the elements in the coating layers has been determined using Auger electron spectroscopy (AES). The corrosion resistance of the treated samples has been compared to that of bare samples after exposure to 5% NaCl solution using polarization curves and electrochemical impedance spectra (EIS) data. The samples have also been exposed to the salt spray test. The results of these tests suggest that the modified silane coating layer is composed of an outer C-Si-O rich layer and an inner Mo-P-O-Zn rich layer and it is a promising candidate for replacing conventional chromate treatments.

Key words: hot dip galvanizing, silane film, molybdate, corrosion resistance