

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.05.013

硅烷偶联剂对热镀锌铝镁板钝化膜耐蚀性的影响

黎恒君, 郝建军*

(广东腐蚀科学与技术创新研究院, 广东 广州 510530)

摘要: 采用硅烷偶联剂 KH-560 在热镀锌铝镁板(ZAM)表面制备丙烯酸树脂-硅烷钝化膜层,可延长其耐腐蚀时间。利用扫描电子显微镜、红外光谱分析、电化学工作站等方法,研究不同 KH-560 添加量和水解时间对钝化膜电化学性能和微观形貌的影响。结果表明,钝化膜以堆积方式沉积到基材表面,当 KH-560 添加量为 8%,水解时间为 8 h,制备的钝化膜腐蚀电流达到了 $5.718 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,较基体提升 1 个数量级。KH-560 可以与丙烯酸树脂在 ZAM 表面生成一层致密的网状结构钝化膜,有效提升了热镀锌铝镁板的耐蚀性。

关键词: 硅烷偶联剂 KH-560; 耐蚀性; 钝化膜

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

Effect of silane coupling agent on corrosion resistance of passivation film on hot dip galvanized aluminum magnesium sheet

Li Hengjun, Hao Jianjun*

(Guangdong Institute of Corrosion Science and Technology, Guangzhou 510530, China)

Abstract: The acrylic resin-silane passivation film based on zinc-aluminum-magnesium steel plate surface by silane coupling agent KH-560 can prolong its corrosion resistance time. The effects of different KH-560 addition and hydrolysis time on the electrochemical properties and micro-morphology of the passivation film were studied by means of scanning electron microscope, infrared spectrum analysis, electrochemical workstation, etc. The results show that the passivation film is deposited on the surface of the substrate in a stacking manner. When the addition of KH-560 is 8% and the hydrolysis time is 8 h, the corrosion current reaches $5.718 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, an order of magnitude higher than the matrix. KH-560 can form a dense network structure passivation film on the surface of ZAM with acrylic resin, effectively improving the corrosion resistance of zinc-aluminum-magnesium steel matrix.

Keywords: silane coupling agent KH-560; corrosion resistance; passivation film

有研究者发现硅烷膜本身耐蚀性较好^[1-3],与基体结合力良好^[4-6],可将硅烷偶联剂与其它钝化剂复配^[7-12],以获得性能优良的硅烷钝化膜^[13-14]。胡吉明等^[15]于铝合金表面沉积硅烷膜层,硅烷与铝合金以—Si—O—Al—键结合。高波等^[16]以 KH-560 和 KH-570 为添加剂制备热镀锌板-双硅烷无铬钝化

膜,盐雾 96 h 后,腐蚀面积仅达 2%~4%。Peng C 等^[17]在镁合金表面制备聚吡咯-硅烷复合膜,表明 KH-560 的加入会影响钝化膜的氧化电位,当 KH-560 的体积分数为 15%,水解时间为 24 h,腐蚀电流密度可降低至 $5.935 \times 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,且在聚吡咯-硅烷复合膜的电化学制备过程中,聚合和沉积同步进

收稿日期: 2022-09-21

修回日期: 2023-02-06

作者简介: 黎恒君(1993—),男,硕士,助理工程师,email: 15904023745@163.com

*通信作者: 郝建军,男,博士,教授,email: 1375027841@qq.com.

行。Zheng Y 等^[18]发现经过偶联剂钝化,可以提高金属基体与树脂的粘附性,进而提升热浸镀锌铝合金的耐蚀性。陈志康等^[19]和周洋等^[20]也发现硅烷复合钝化膜可以保护金属基体,抑制其腐蚀。本文以 γ -(2, 3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)作为添加剂对热镀锌铝镁板(ZAM)进行钝化处理,结合扫描电子显微镜、红外光谱分析、电化学工作站等方法,对比不同 KH-560 添加量和水解时间对钝化膜的影响,确定 KH-560 的最优添加量和水解时间。

1 实验方法

1.1 硅烷钝化膜的制备

试验基体:规格为 40 mm×30 mm×1 mm 的热镀锌铝镁板(成分:91%Zn、6%Al、3%Mg)。钝化处理液(质量分数)为丙烯酸树脂 40%、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1.5%、 $\text{AlH}_6\text{O}_{12}\text{P}_3$ 1.5%、KH-560 3%~12%,试剂均为分析纯,其余为一定量去离子水。工艺流程:丙酮擦拭→水洗→去离子水洗→钝化→烘干。钝化工艺为在 pH=6、60 °C 条件下处理 60 s。研究 KH-560 添加量对硅烷钝化膜的影响时,设定 KH-560 水解时间为 2 h;研究 KH-560 水解时间对硅烷钝化膜的影响时,设定 KH-560 添加量为 8%。

1.2 性能表征

使用 Tescan 公司(日本)扫描电子显微镜(SEM)观察表面形貌。采用岛津公司(日本)的新型 X-ray 衍射仪(XRD-6100)解析晶体的化学结构,

$\lambda=0.1540\text{ nm}$, $U=40\text{ kV}$, $I=30\text{ mA}$,以 4 °/min 的扫描速率,在 20 °~80 °范围连续多次扫描。采用 CHI660e 型电化学工作站(华辰公司)对钝化膜进行电化学特性测试,辅助电极为铂电极;参比电极为饱和甘汞电极;工作电极为热镀锌铝镁板表面钝化膜;电解液为 3.5 wt.% NaCl,测试温度为恒温 20 °C。裸露试样表面积为 1 cm²。电化学阻抗测试起始电位为钝化膜稳定开路电位,最低频率为 0.1 Hz,最高频率为 100000 Hz;正弦波激励信号 10 mA;极化曲线扫描速度为 0.01 V/s。使用赛默飞公司型号 iS50 的傅里叶变换红外光谱仪对钝化膜进行红外光谱(FI-IR)分析。

2 结果与讨论

2.1 KH-560 添加量对硅烷钝化膜的影响

2.1.1 电化学测试

不同 KH-560 添加量对制备的钝化膜极化性能的影响见图 1 和表 1。当 KH-560 添加量为 8% 时,腐蚀电流数值最小,为 $9.863\times 10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,对应的极化电阻最大,为 $110.141\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$,表明在此浓度下的钝化膜的耐蚀性最强。随着 KH-560 添加量增加,腐蚀电流开始呈现出减小趋势,同时极化电阻逐渐减小,丙烯酸树脂-硅烷复合膜层的耐蚀性能有所下降。由此可得,当 KH-560 添加量为 8% 时,膜层的耐蚀性能相对好。

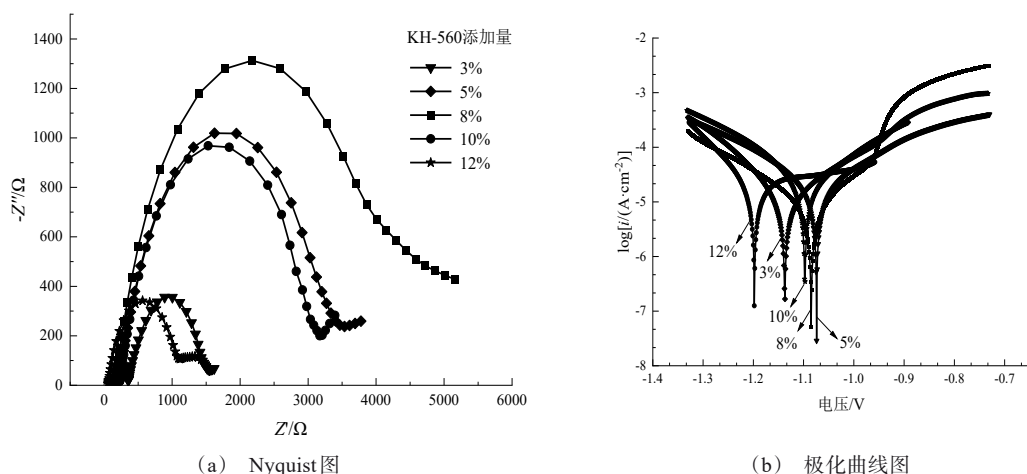


图 1 不同 KH-560 添加量制备的钝化膜电化学测试

Fig.1 Electrochemical test diagram of passivation film prepared with different KH-560 additions

表1 不同KH-560添加量制备的钝化膜的极化数据
Tab.1 Polarization data of passive films prepared with different KH-560 addition

KH-560/%	$I_{\text{corr}}/(10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	$R_p/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
3	2.258	-1.135	50.265
5	2.209	-1.075	48.619
8	0.986	-1.086	110.141
10	2.582	-1.093	42.331
12	3.130	-1.204	38.466

2.1.2 红外分析

图2为不同KH-560添加量制备的钝化膜的傅里叶红外光谱图。

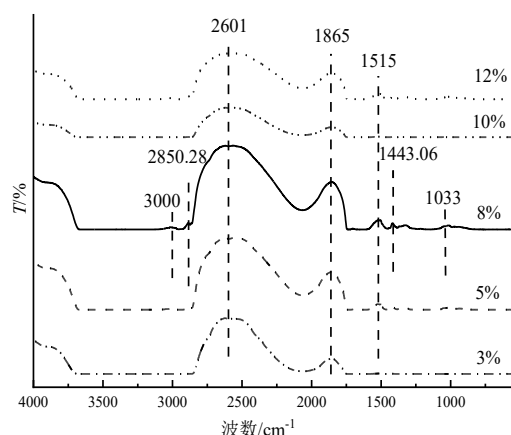


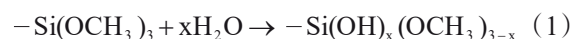
图2 不同KH-560添加量制备的钝化膜的傅里叶红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectroscopy of passive films prepared with different KH-560 addition

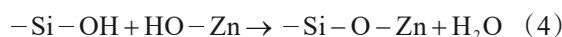
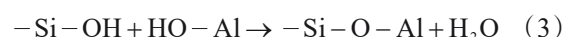
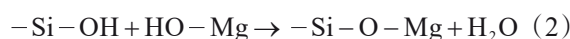
如图2所示,3000 cm^{-1} 左右为硅烷产生的—OH的伸缩振动峰,表明当KH-560添加量为8%时,钝化液中的硅醇并未完全缩合,有一部分以Si—OH的形式存在。2850.28 cm^{-1} 为—CH₂—和C—H键的振动吸收峰。1443.06 cm^{-1} 处对应—CH₂—和—CH₃的弯曲振动吸收峰。1033 cm^{-1} 处为Si—O—Si交联键,该键说明KH-560水解过程中,一部分硅羟基发生交联缩合反应。989 cm^{-1} 左右出现Si—O键的拉伸振动峰。综上,当KH-560添加量在8%左右时,ZAM表面钝化膜中会同时出现—OH、—CH₃、—CH₂、Si—OH、Si—O、Si—O—Si等基团,说明丙烯酸树脂和KH-560在ZAM的合金镀层表面能够发生交联反应,生成一层薄膜^[21]。

钝化膜的主要成膜物质为丙烯酸树脂和硅烷偶

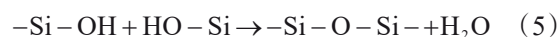
联剂KH-560。在酸性条件下,KH-560会发生水解反应,如式(1)所示,产生硅醇。



KH-560水解后产生的硅醇分子通过氢键自发吸附到热镀锌铝镁钢板表面,而在高温固化过程中,产生的硅醇与锌铝镁钢板表面的羟基脱水缩合,形成了金属硅氧烷,从而在锌铝镁钢板表面形成了一层共价键链接的单分子薄膜,如式(2)~(4)所示。



而硅烷与硅烷之间的羟基也发生缩合,形成了Si—O—Si键,具体反应如式(5)所示。



丙烯酸树脂中的羟基、羧基与硅烷或无机缓蚀剂会发生交联反应,树脂间也会脱水成膜,从而在锌铝镁板表面形成致密网状结构的丙烯酸树脂-硅烷复合膜层。

另外,钝化液中添加的适量 $\text{AlH}_6\text{O}_{12}\text{P}_3$ 在ZAM基体表面起到一定的磷化作用, $\text{AlH}_6\text{O}_{12}\text{P}_3$ 中的 Al^{3+} 插入到丙烯酸树脂和KH-560交联的缝隙中,有效阻止了ZAM基体与外界介质接触,对ZAM基体有一定的保护效果,进一步提升了钝化膜的耐蚀性。

2.1.3 膜层微观形貌分析

不同KH-560添加量的钝化膜的微观形貌见图3。

图3(a)~(e)所示,钝化后的表面较为平整、光滑。图3(f)所示,热镀锌ZAM板表面较为粗糙,有较为明显的凸起和凹陷;当KH-560添加量较低,钝化膜表面有明显的颗粒。随着KH-560添加量增大,钝化膜表面颗粒减少。当KH-560添加量达到8%时,钝化膜表面几乎没有颗粒析出。而继续增加KH-560添加量,钝化膜表面产生较大的颗粒,这可能是由于KH-560添加量过高,硅烷与硅烷之间的羟基发生缩合交联产生的团聚现象。

2.2 KH-560水解时间对钝化膜的影响

2.2.1 电化学测试

不同KH-560水解时间对制备的钝化膜极化性能的影响见图4和表2。

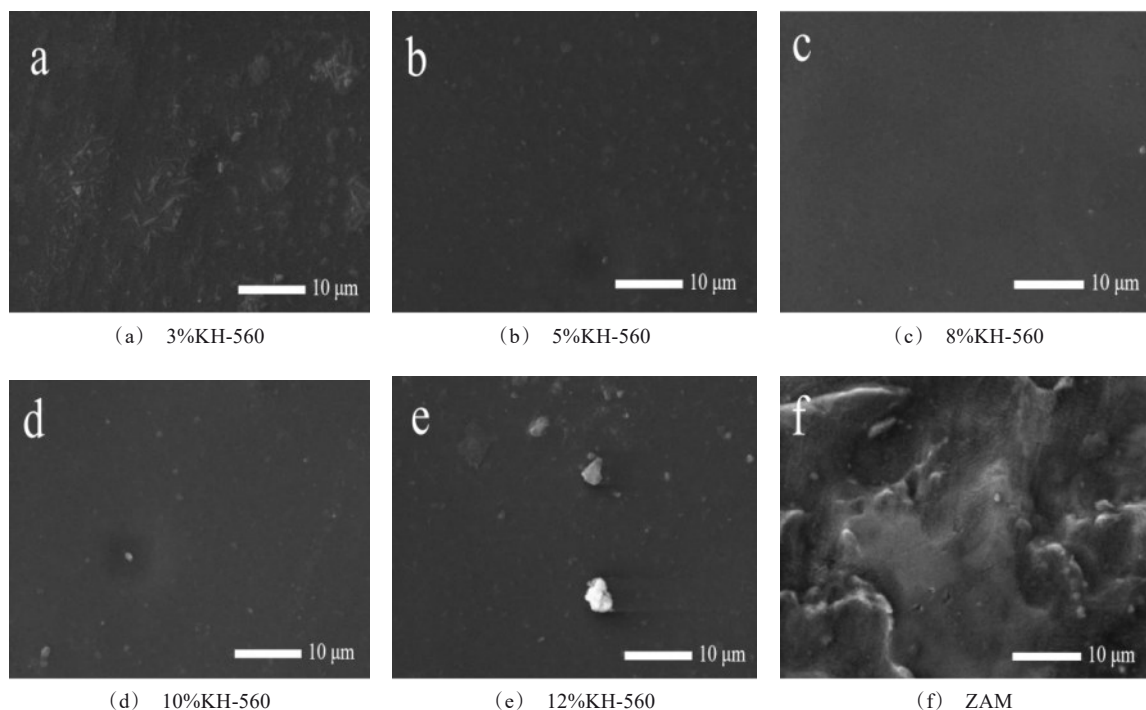


图 3 不同 KH-560 添加量的钝化膜微观形貌图

Fig.3 SEM diagram of passive films with different KH-560 addition

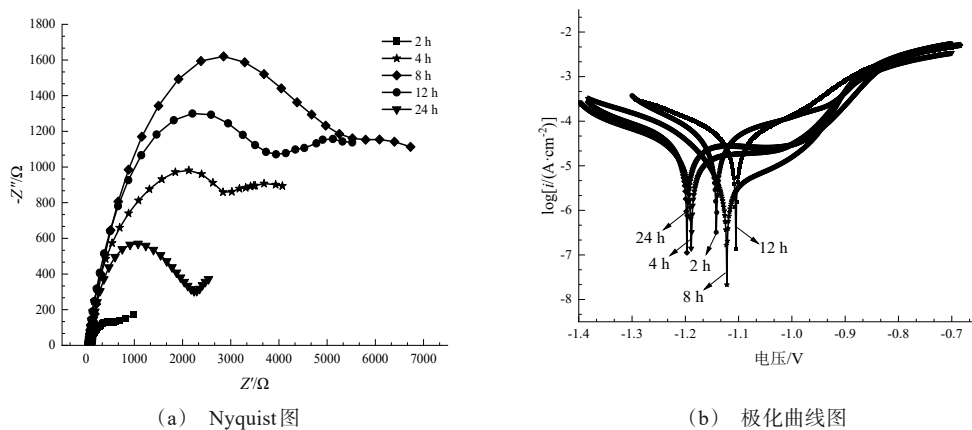


图 4 不同 KH-560 水解时间制备的钝化膜电化学测试图

Fig.4 Electrochemical test chart of passive films prepared by different KH-560 hydrolysis time

随着 KH-560 水解时间增加,高频区半圆形的阻抗弧表现为先增大再减小的趋势,且当水解时间为 8 h 时,钝化膜的耐蚀性达到最佳状态。KH-560 在酸性条件下发生水解,部分会转化为硅醇,硅醇分子通过氢键自发吸附到热镀锌铝镁板表面,而在高温固化过程中产生的硅醇与锌铝镁板表面的羟基脱

水缩合,形成了金属硅氧烷,从而在锌铝镁板表面形成了一层共价键链接的单分子薄膜,因此随 KH-560 水解时间不断增加,在 ZAM 表面制备钝化膜的容抗弧不断增大,钝化膜的耐蚀性不断增强。当水解达到一定程度,溶液中脱水缩合反应达到平衡状态,体系稳定,钝化膜的阻抗达到最大值。此时若继续水

表2 不同KH-560水解时间制备的钝化膜极化数据

Tab.2 Polarization data of passive films prepared at different KH-560 hydrolysis time

水解时间/h	$I_{\text{corr}}/(10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	$R_p/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
2	5.634	-1.1446	20.316
4	3.732	-1.1851	31.755
8	5.718	-1.1098	194.098
12	5.321	-1.1019	20.709
24	7.605	-1.1989	15.765

解,会生成过多的硅醇,导致硅醇与硅醇之间缩聚,生成聚合程度较低的硅氧烷^[22],破坏体系的稳定性,从而导致钝化膜的致密性变差,耐蚀性下降。

与其他水解时间相比,水解8 h时,所制备钝化膜的腐蚀电流最小 $5.718 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,较基体提升1个数量级,说明完全水解的KH-560可以与丙烯酸

树脂在ZAM表面生成一层致密的网状结构钝化膜,有效提升了热镀锌铝镁板的耐蚀性。

2.2.2 膜层微观形貌分析

图5为KH-560不同水解时间制备的钝化膜的微观形貌。图5(a)~(e)表面无明显褶皱,较为平整。图5(f)是热镀锌ZAM板表面较为粗糙,有较为明显的凸起和凹陷;不同水解时间影响丙烯酸树脂-硅烷膜表面颗粒状物质大小。随KH-560水解时间的增加,表面颗粒状物质的粒径先减小后增大,当KH-560水解时间为8 h时,膜层表面几乎无明显凸起,说明KH-560水解出的硅醇完全与丙烯酸树脂及ZAM基体交联,几乎没有多余硅醇产生团聚现象。而当水解出的硅醇较多,多余的硅醇间会发生水解反应,缩聚成为硅氧烷,导致钝化膜表面不平整光滑,耐蚀性下降。

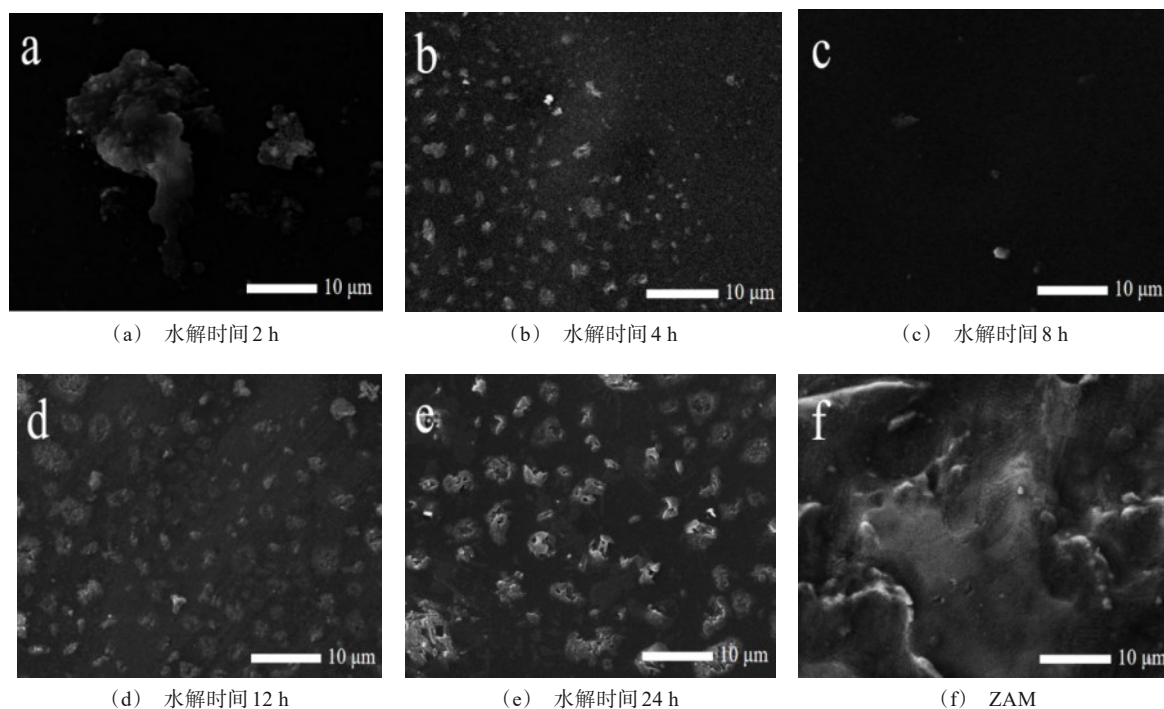


图5 KH-560不同水解时间制备的钝化膜微观形貌图

Fig.5 SEM diagram of passive films prepared with different hydrolysis times of KH-560

3 结语

KH-560作为有机添加剂,当KH-560添加量为8%,水解时间为8 h时,所制备的钝化膜的腐蚀电流降低为 $5.718 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,较基体提升1个数量级,热

镀锌铝镁板表面钝化膜中经红外分析出现—OH、—CH₃、—CH₂、Si—OH、Si—O、Si—O—Si等基团,证明KH-560可与丙烯酸树脂在ZAM表面能够发生交联反应,生成一层致密的丙烯酸树脂-硅烷复合钝化膜,有效提升ZAM基体的耐蚀性。

参考文献

- [1] 李海丰. 铜及其合金无铬钝化研究现状与展望[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(7): 55-60.
- [2] Palomino M, Suegama H, Aoki V, et al. Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3[J]. Corrosion Science, 2009, 51(6): 1238-1250.
- [3] Cabral M, Trabelsi W, Serra R, et al. The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and Al alloy 2024-T3 pretreated with bis-triethoxysilylpropyl tetrasulfide solutions doped with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [J]. Corrosion Science, 2006, 48(11): 3740-3758.
- [4] Ke Z, Xin W, Wei L, et al. Preparation and characterization of Ce-silane- ZrO_2 composite coatings on 1060 aluminum[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(5): 1474-1480.
- [5] 陆伟星, 伍林玲, 马春雨, 等. 用于热镀锌钢板表面的自由基紫外光固化钝化膜研究[J]. 材料保护, 2022, 55(10): 106-111.
- [6] 陈二军, 党璐玮. 5052 铝合金表面钝化工艺及钝化膜的耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2022, 55(1): 142-146.
- [7] 何刚, 高勤卫. 钢铁表面环保型杂多酸化学转化膜的耐蚀性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1): 66-68.
- [8] 李会芬, 邹忠利, 李春龙. 镀锌层表面无铬钝化工艺的研究进展[J]. 材料保护, 2021, 54(3): 137-143.
- [9] Palanivel V, Zhu D, Ooij W. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47(3-4): 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.
- [11] Zhu D, Van Ooij W J. 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] Montemor M F, Trabelsi W, Zheludevich M, et al. Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 57(1): 67-77.
- [13] Kong G, Lu J, Zhang S, et al. A comparative study of molybdate/silane composite films on galvanized steel with different treatment processes[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(2): 545-550.
- [14] Bin X U, Man R L, Peng T L. Surface modification of galvanized steel plate with silance complex film[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 34(4): 132-141.
- [15] 胡吉明, 刘倜, 张鉴清, 等. LY12 铝合金表面电化学沉积制备 DTMS 硅烷膜及其耐蚀性研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(6): 1121-1125.
- [16] 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.
- [17] Peng C, Cao N, Qi Z, et al. Preparation and corrosion performance of ppy/silane film on AZ31 magnesium alloy via one-step cyclic voltammetry[J]. Polymers, 2021, 13(18): 1-12.
- [18] Zheng Y, Fan Y, Zhao X, et al. Bonding properties between hot-dip coated steel strip and polyethylene in corrugated pipe[J]. Materials Transactions, 2020, 61(7): 1301-1309.
- [19] 陈志康, 陈春锦, 范志远, 等. 钼酸盐与硅酸盐复合钝化膜耐蚀性的研究[J]. 电镀与环保, 2018, 38(1): 39-42.
- [20] 周洋, 伏文, 李良, 等. 黄铜表面复合纳米硅烷膜的制备及其耐蚀性能[J]. 材料保护, 2017, 50(9): 60-62.
- [21] Nikol N, Demyanets K, Melnikov O. Hydrothermal crystallization in the systems $\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ - CaCO_3 (BaCO_3)- $\text{R-H}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Na}_2\text{CO}_3$, K_2CO_3 , NaCl , NH_4Cl , NaHCO_3 , KHCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaCl}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)[J]. Inorganic Materials, 2005, 41(11): 1213-1217.
- [22] 单凤君, 齐国超, 王双红, 等. 热镀锌钢板表面环氧树脂-硅烷复合涂层及其耐蚀性能[J]. 材料保护, 2013, 46(12): 7-9.