

电镀锌钢硅烷-有机膦酸复合钝化膜的制备及性能表征

管 勇, 刘建国, 严川伟*

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 利用 N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(AAPTMS)、 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)和 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(HEDP),在电镀锌钢基体上制备了一种新型硅烷-有机膦酸复合钝化膜。X 射线光电子能谱、傅立叶变换红外光谱以及中性盐雾试验、动电位极化曲线和电化学阻抗谱测试表明:该复合钝化膜主体结构由 Si—O—Si、Si—O—P 等组成;120 h 中性盐雾试验后白锈面积小于 5%,达到铬酸盐彩色钝化膜水平;且其腐蚀反应呈现更为明显的阳极扩散控制特征,属于物理阻挡机制。

关键词: 电镀锌钢;复合钝化;硅烷;有机膦酸;耐蚀性能

中图分类号: O646.6

文献标识码: A

电镀锌钢现今已在汽车、家电等诸多行业得到了广泛应用,但由于镀锌层表面容易发生腐蚀并出现白锈等外观缺陷,通常均须经过镀后处理以便提高其耐蚀性^[1-2]。传统的铬酸盐钝化和磷化技术日益受到环保法规的严格限制,但目前的无铬钝化技术从耐蚀性和涂层附着力等方面看又难以全面取代铬酸盐钝化,因此研究新型的取代铬酸盐钝化的环保型工艺十分必要^[3-4]。而硅烷技术作为取代铬酸盐钝化和磷化技术具有明显优势^[5]。

本文利用 N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(AAPTMS)、 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)和 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(HEDP)等,在电镀锌钢基体上制备了一种环保型硅烷-有机膦酸复合钝化膜。应用 X 射线光电子能谱(XPS)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析了该膜层组成结构,中性盐雾试验(NSS)考察了膜层耐盐雾性能,由动电位极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)初步研究了膜层耐腐蚀机制,并与铬酸盐钝化膜作对比。

1 实 验

1.1 制备工艺

电镀锌钢试片基底为 50 mm × 50 mm × 0.8 mm 冷轧钢板,表面锌层厚度 10 ~ 20 μm 。

硅烷-有机膦酸复合钝化膜的制备工艺步骤为:弱碱性除油→纯水洗→热风吹干→硅烷-有机膦酸复合钝化液浸渍→高温固化。其中硅烷-有机膦酸复合钝化液由硅烷预水解技术制备。水解过程控制 AAPTMS/GPTMS /H₂O/CH₃OH 比例为 1/1/8/90,室温下置于磁力搅拌器中分散 1 h 后,用 HEDP 调节 pH = 3.5 ~ 4.0。然后采用浸渍法涂覆在电镀锌钢试片上,温度为室温,时间 10 ~ 30 s,取出后先用热风吹干试片表面残余溶剂,置于烘箱中 120 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 0.5 h,取出自然冷却。

铬酸盐彩色钝化膜制备方法参照文献[6]。

1.2 组成结构分析

复合钝化膜组成分析使用 Thermo VG ESCA 250 X 光电子能谱仪。测试前试样表面先用 Ar 离子溅射 10 min 以去除污染物,以 Al K α (1486.6

eV)为 X 射线源,C 1s (284.6 eV)作校准,全谱扫描范围为 0 ~ 1350 eV,窄幅扫描能量步长为 0.1 eV. XPS 谱分峰拟合使用 XPS Peak 4.1 软件. Nicolet Magna IR-560 红外光谱仪测定 FTIR 反射光谱.

1.3 耐腐蚀性能测试

中性盐雾试验参照 GB/T 10125-1997 标准,试样分别为未经处理和经过铬酸盐彩色钝化或硅烷-有机膦酸复合钝化处理的电镀锌钢试片,松香/石蜡封样后置于试验箱内连续喷雾,每 24 h 观察一次.

动电位极化曲线和电化学阻抗谱测试使用 EG&G M273 电化学工作站. 三电极体系,工作电极为待测试样(暴露面积 0.58 cm²),辅助电极为大面积铂片,参比电极为 232 型饱和甘汞电极. 腐蚀介质为 5% 中性 NaCl 溶液. 以上实验均于室温下静置 10 min 后开始进行,动电位极化曲线扫描速率 0.5 mV/s,扫描范围 -250 ~ 500 mV(vs. OCP),极化曲线借助 CorrView 软件拟合;电化学阻抗谱测试频率范围 10⁻² ~ 10⁵ Hz,激励信号幅值 5 mV.

2 结果与讨论

2.1 X 射线光电子能谱分析

图 1 为经 Ar 离子溅射 600 s 后硅烷-有机膦酸复合钝化膜的 XPS 全图. 由图可知,该膜层包含 Zn、Si、C、O、P、N 6 种元素,其中 Zn 来自基体镀锌层,Si、N 来自硅烷,P 为 HEDP、C 和 O 为硅烷或 HEDP 所含成分. 图 2 给出除 N 之外前 5 种主要元素窄幅扫描 XPS 谱峰的拟合. 据图指认:a 图处在 1044.90 eV 和 1022.10、1021.50 eV 的峰分别归属于 Zn—O 键的 Zn 2p_{1/2}和 2p_{3/2}峰,1022.68 eV 处的峰与 Zn(OH)₂ 的 Zn 2p_{3/2}峰(1022.70 eV)非常接近;b 图中高结合能端的 4 个峰归属于 Zn—O 键的 Zn 3s 峰,而低结合能端的 5 个峰则归属于 P=O、P—O 或 P—C 键的 P 2p_{3/2}峰,这表明由于 HEDP 对基体表面 Zn 的刻蚀作用,使膜层中的 Zn 全部以 Zn²⁺ 的 Zn—O—P 键形式存在;c 图出现在 102.30、101.26 eV 处的峰乃为 Si—O—Si 键的 Si 2p_{3/2}峰,而 100.20 eV 的峰应归属于 Si—C 键的 Si 2p 峰;d 图中各峰均对应于 C 1s 峰,其中 285.55 eV 属于 C—N 键,284.16 eV 属于 C—OH 键,283.69 eV 属于 C—C 键,283.26、282.80、282.34 eV 属于 Si—C 键;e 图中各峰均对应于 O 1s 峰,其中 532.66 eV 属于 Si—O—Si 键,531.96

eV 属于 C—O 键,531.26 eV 属于 P=O 或 P—O 键,而处在 530.49 eV 的峰则与 ZnO 的 O 1s 峰(530.4 eV)非常接近^[7-10].

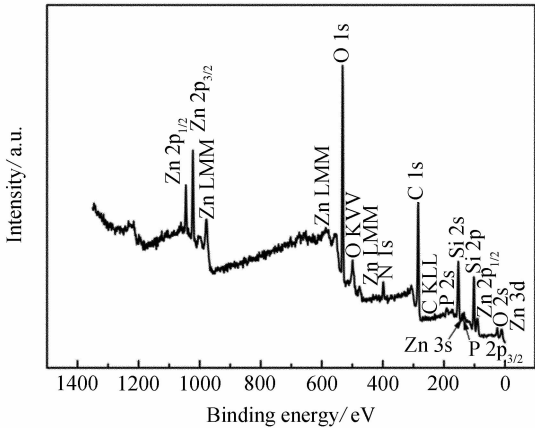


图 1 硅烷-有机膦酸复合钝化膜的 XPS 图谱
Fig. 1 XPS pattern of the silane-phosphonic acid composite passivation coating

2.2 红外光谱分析

图 3 为硅烷-有机膦酸复合钝化膜的红外反射光谱. 可以指认,出现在 662、702 和 783 cm⁻¹处的峰分别归属于—Si—O—P—、—P—O—P—和 Si—C 键的伸缩振动峰,但在 870 ~ 910 cm⁻¹处却未显示环氧基的特征峰,说明膜层中的环氧基团已参与开环交联. 此外,1026 cm⁻¹处的强吸收峰归属于 Si—O—Si 的反对称伸缩振动,1199 cm⁻¹处乃为—P=O—的伸缩振动峰,1412 cm⁻¹处则为—CH₂—CO—中—CH₂—的面内弯曲振动峰,1466 cm⁻¹处为—CH₃ 的反对称弯曲振动或—CH₂—的对称弯曲振动峰,1632 cm⁻¹处为—NH—的面内弯曲振动峰,2870 和 2935 cm⁻¹处分别为—CH₃ 和—CH₂—的对称伸缩振动和反对称伸缩振动峰. 3190 cm⁻¹处的宽峰应归属于缔合态—NH—的伸缩振动,3649 cm⁻¹处 3 个弱尖峰乃系游离态—OH 的伸缩振动峰,说明硅烷水解产生的硅羟基和 HEDP 含有羟基的绝大部分已参与了交联缩合反应^[11].

根据以上 XPS 和 FTIR 分析,初步推断该硅烷-有机膦酸复合钝化膜制备过程成膜反应应当如图 4 所示,即:

1) 当将电镀锌钢试片常温浸入到弱酸性硅烷-有机膦酸复合钝化液中时,具有较高反应活性的 HEDP 首先与基体表面的 Zn 发生氧化还原反

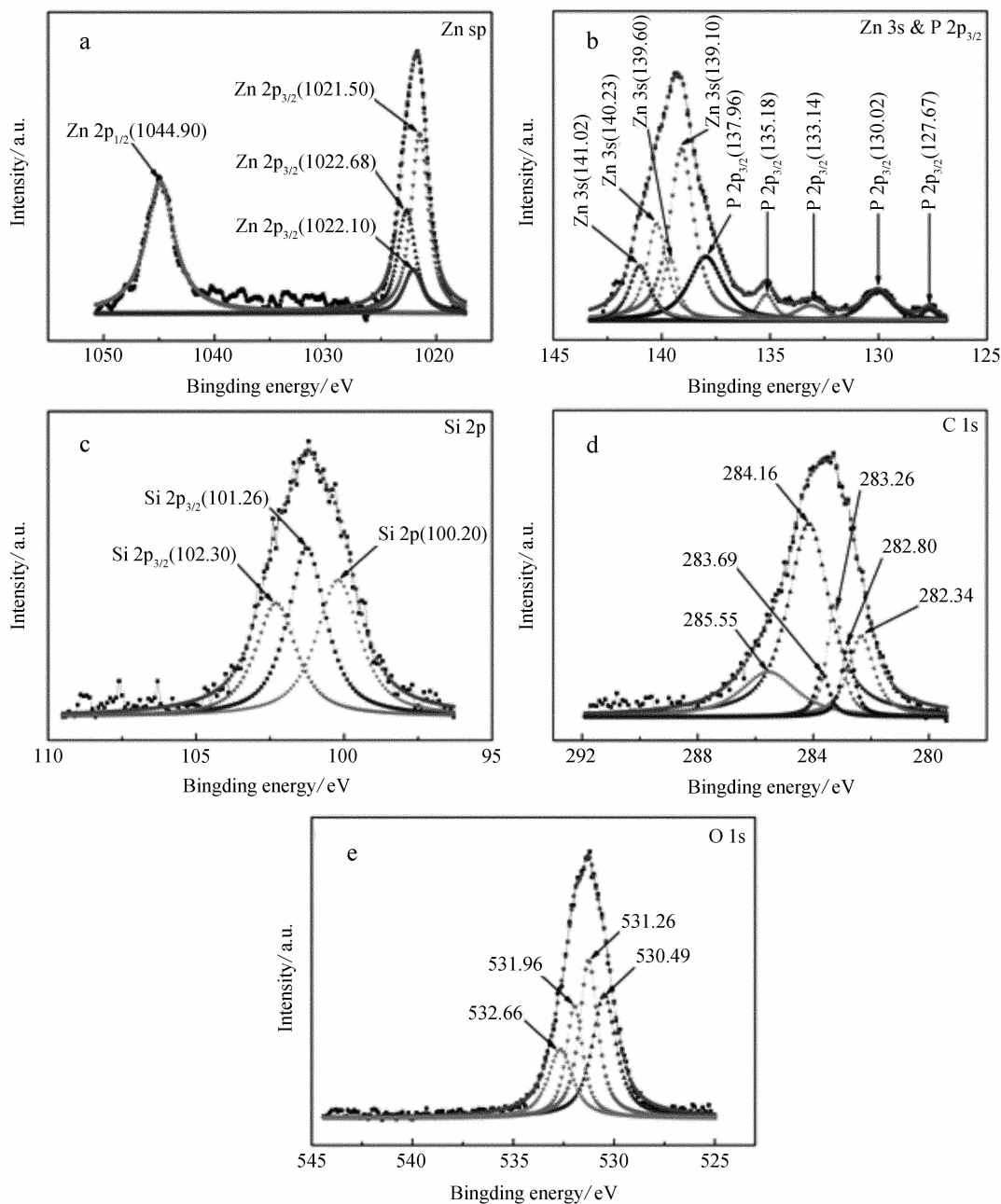


图2 硅烷-有机膦酸复合钝化膜的XPS谱峰拟合

Fig. 2 Peak-fitting of the XPS patterns for the silane-phosphonic acid composite passivation coating
a. Zn sp; b. Zn 3s & P $2p_{3/2}$; c. Si 2p; d. C 1s; e. O 1s

应而生成一层极薄的 Zn-HEDP 膜,膜的底侧与锌基体形成 Zn—O—P 键,顶端为自由羟基,从而使基体表面的羟基含量大大增加;

2) 在浸渍后试片的高温固化过程中,随着湿膜上溶剂的挥发,发生了 AAPTMS、GPTMS 和 HEDP 三者羟基之间的自缩合和互缩合交联反应,以及 AAPTMS 分子中氨基与 GPTMS 分子中环氧基的开环交联反应,从而形成—Si—O—Si—和

—Si—O—P—主体链内包含—P—O—P—等次级链的三维网状致密复合钝化膜,大大增强了硅烷膜的交联密度和疏水性。

2.3 中性盐雾试验

实验表明,未经钝化的电镀锌钢经 24 h NSS 后即全部锈蚀,而铬酸盐彩色钝化膜和硅烷-有机膦酸复合钝化膜经 120h NSS 后白锈面积均小于

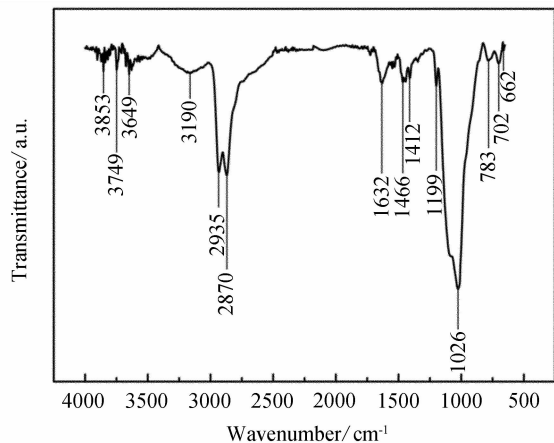


图 3 硅烷-有机膦酸复合钝化膜的红外光谱
Fig. 3 FTIR pattern of the silane-phosphonic acid composite passivation coating

5% ,显然该硅烷-有机膦酸复合钝化膜耐盐雾性能已达到铬酸盐彩色钝化膜水平.

2.4 动电位极化曲线测试

图 5 和表 1 表明,与未经钝化的试样相比,铬酸盐彩色钝化膜和硅烷-有机膦酸复合钝化膜阳极分支均由钝化前的活性溶解转变为钝化趋势,并且阳、阴极分支均向低电流密度区移动,阳极 Tafel 斜率 b_a 增大而阴极 Tafel 斜率 b_c 减小,自腐蚀电流明显降低,自腐蚀电位明显负移. 阳极反应控制步骤由钝化前的电荷转移控制转变为钝化后的腐蚀产物 Zn^{2+} 离子的扩散控制,阴极反应控制步骤

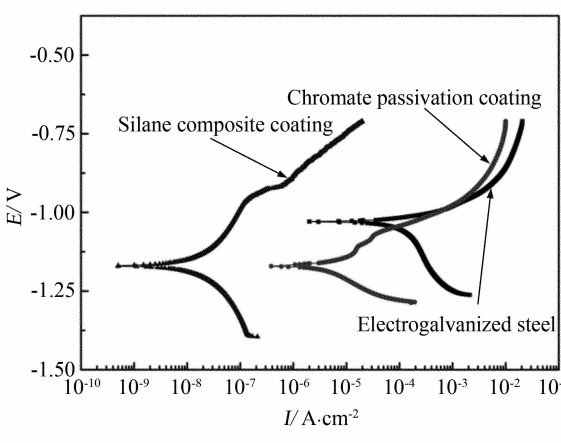


图 5 3 种不同试样在 5% 中性 NaCl 溶液中的动电位极化曲线
Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of three samples in 5% neutral NaCl solutions

则由钝化前的溶解氧的极限扩散控制转变为钝化后的极限扩散和电荷转移混合控制. 二者相比,硅烷-有机膦酸复合钝化膜的阳极扩散控制特征更为明显^[12].

2.5 电化学阻抗谱测试

图 6 为两种钝化膜在 5% 中性 NaCl 溶液中浸泡 0 ~ 240 h 后的电化学阻抗谱. 可以看出,硅烷-有机膦酸复合钝化膜(a) 在 0 ~ 240 h 浸泡时间内其阻抗谱均由高频区容抗弧和低频区 Warburg 阻抗组成,说明该腐蚀过程由活化极化和扩散混合控制. 初始容抗弧半径非常大,表明在复合钝化膜

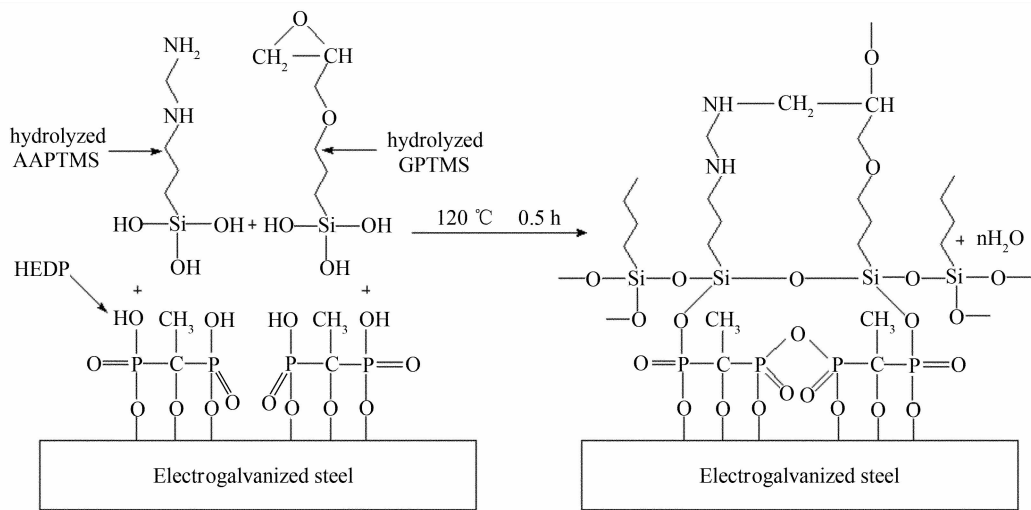


图 4 硅烷-有机膦酸复合钝化膜的成膜反应示意
Fig. 4 Schematic diagrams of film-forming process of the silane-phosphonic acid composite passivation coating

表 1 动电位极化曲线拟合结果
Tab. 1 Fitting results of potentiodynamic polarization curves

	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	b_a/mV	b_c/mV
Electrogalvanized steel	22.01	-1028	978	54.49	981.2
Chromate passivation coating	7.86	-1171	3320	95.67	92.6
Silane-phosphonic acid composite passivation coating	1.37×10^{-2}	-1208	1.911×10^6	169.41	158.1

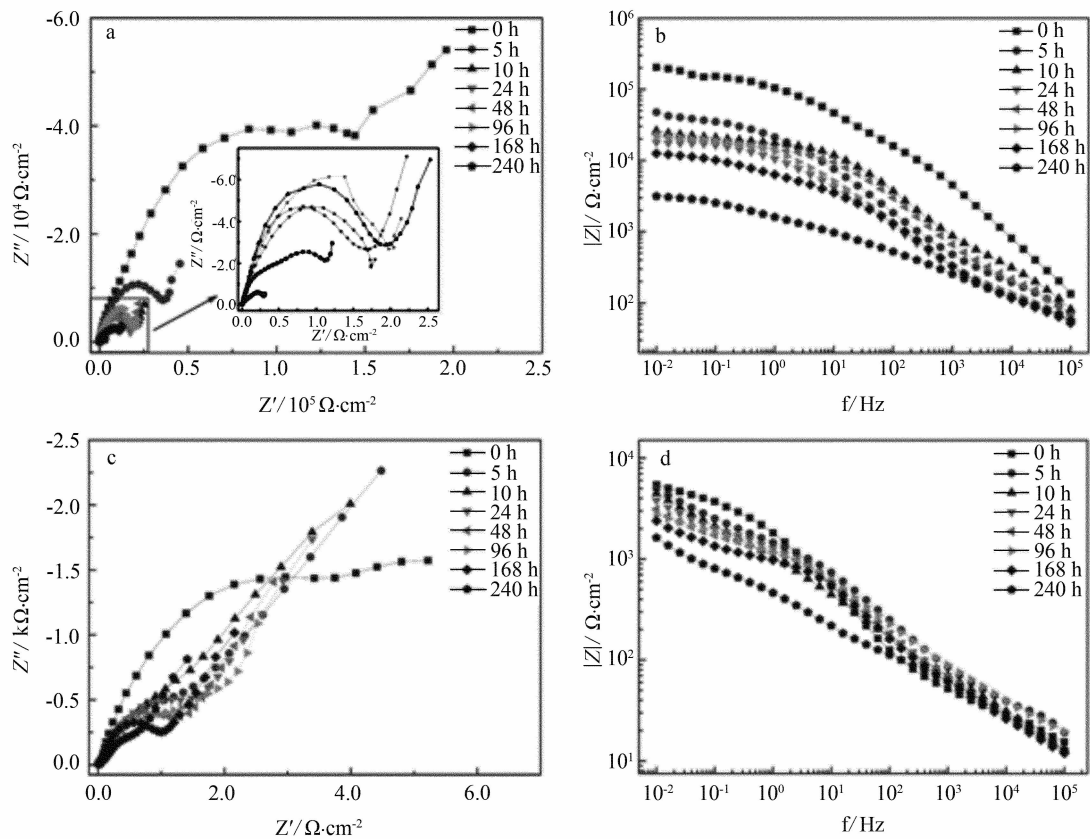


图 6 硅烷-有机膦酸复合钝化膜(a,b)和铬酸盐彩色钝化膜(c,d)于 5% 中性 NaCl 溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱
Fig. 6 EIS plots of the silane-phosphonic acid composite passivation coating (a, b) and chromate colour passivation coating (c, d) with different immersion time in 5% neutral NaCl solutions

固化过程中由于羟基和伯胺基等极性基团已大部分交联缩合,使膜层呈现出良好的疏水性;而浸泡 5 h 后容抗弧半径开始逐渐减小,这是因为此时膜层中还存在少量未缩合的羟基以及由环氧开环反应生成的仲胺基,以致造成该膜层仍具有一定的亲水性,从而电解质也逐步缓慢渗入膜层. 由图 (b) 还可看出,在 0 ~ 240 h 浸泡时间内膜层的总阻抗值呈现逐步降低趋势,至 240 h 后下降为初始值的约 1/60.

对铬酸盐彩色钝化膜 (c), 浸泡初期阻抗谱由高频区容抗弧和低频区不显眼的扩散阻抗组成,浸泡 5 h 后低频区出现明显的 Warburg 扩散阻抗特征,而高频区容抗弧半径同时逐渐缩小,表现出与硅烷-有机膦酸复合钝化膜的某些相似性. 其于 0 ~ 240 h 浸泡时间内膜层总阻抗值也呈现逐步下降趋势 (d), 但经 240 h 后仅下降为初始值的约 1/4^[12-13].

作者认为,上述两种钝化膜腐蚀反应控制步

骤的差异主要是由膜层结构不同引起的. 硅烷-有机膦酸复合钝化膜是以—Si—O—Si—和—Si—O—P—为主链构成的有机物膜,具有较强的疏水性,腐蚀速率受腐蚀介质中的水在膜层内的渗透速率控制,当介质渗透到基体之后,不具备“自愈合”功能,亦即不能再继续钝化,属于纯物理阻挡机制. 而铬酸盐钝化膜骨架为 Cr_2O_3 和 $\text{Zn}(\text{CrO}_2)_2$ 等不溶性 $\text{Cr}(\text{III})$ 氧化物(或盐),骨架内填充了可溶性的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 氧化物(或盐). 当膜层中含有一定量的水后, $\text{Cr}(\text{VI})$ 氧化物(或盐)就会逐渐从骨架内溶出形成 CrO_3 ; 一旦腐蚀介质穿透膜层到达基体表面并形成点蚀坑时, CrO_3 可再次与露出的 Zn 基体反应生成新膜而覆盖住点蚀坑,阻止蚀坑继续恶化扩展,从而使钝化膜具有“自愈合”功能,这就在一定程度上延缓了腐蚀开始发生的时刻. 其腐蚀速率不仅受腐蚀产物 Zn^{2+} 扩散控制,更与膜层骨架内包含的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的含量有关. 因此,与硅烷-有机膦酸复合钝化膜相比,铬酸盐钝化膜在极化曲线上表现出的扩散控制特征虽不显著,但在电化学阻抗谱上却表现出膜层总阻抗下降的速率大幅减小趋势.

3 结 论

由 $\text{N}-(\beta\text{-氨基乙基})\text{-}\gamma\text{-氨基丙基三甲氧基硅烷}$ 、 $\gamma\text{-(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷}$ 以及 1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸 , 在电镀锌钢基体上制备了包含 Si—O—Si 、 Si—O—P 、 Zn—O—P 和 P—O—P 等结构并具有良好的疏水性的三维网状致密硅烷-有机膦酸复合钝化膜,其耐蚀性能达到铬酸盐彩色钝化膜水平,腐蚀反应表现出更为明显的阳极扩散控制特征,属于物理阻挡机制.

参考文献(References):

- [1] Xiaoge Gregory Zhang(章小鸽). Corrosion and electrochemistry of zinc[M]. Beijing: China Metallurgical Industry Press, 2008: 8-9.
- [2] CHEN Jin-hong(陈锦虹), LU Jin-tang(卢锦堂), XU Qiao-yu(许乔瑜), et al. Process of non-chrome passivation for zinc coating[J]. Corrosion Science and Protec-

tion Technology, 2003, 15(5): 277-260.

- [3] Nabil Zaki. Trivalent chrome conversion coating for zinc and zinc alloys[C]. New York: Metal Finishing Guidebook & Directory, 2002: 492-501.
- [4] John W Bibber. Chromium-free conversion coatings for zinc and its alloys[J]. Journal of Applied Surface Finishing, 2007, 2(4): 273-275.
- [5] W J van Ooij, Zhu D, Stacy M, et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes-An overview[J]. Tsinghua Science and Technology, 2005, 10(6): 639-664.
- [6] Shen Pin-hua(沈品华), Tu Zhen-mi(屠振密), Zinc and zinc alloies electroplating[M]. Beijing: China Machine Press, 2001: 119-127.
- [7] Annika Lenz, Linna Selegård, Fredrik Söderlind. ZnO nanoparticles functionalized with organic acids: An experimental and quantum-chemical study[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(40): 17332-17341.
- [8] Keiji Oyoshi, Takashi Tagami, Ken Yamashita. Formation of phosphosilicate glass layers in glasses by ion implantation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1991, (59/60), Part 2, 1: 1324-1327.
- [9] Osamu Maida, Akira Asano, Masao Takahashi, et al. Experimental and theoretical studies of Si-CN bonds to eliminate interface states at Si/SiO₂ interface[J]. Surface Science, 2003, 542: 244-252.
- [10] Nupur Nikkan Sinha, Munichandraiah N. Single-shot preparation of crystalline nanoplate LiFePO_4 by a Simple polyol route[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(7): 824-829.
- [11] Wu Jin-guang(吴瑾光). Technology and application of modern FTIR spectroscopy (Vol. 1)[M]. Beijing: Science and Technology Literature Press, 1994: 582-635.
- [12] Cao Chu-nan(曹楚南). Principles of electrochemistry of corrosion[M]. Third edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 216-256.
- [13] Cao Chu-nan(曹楚南), ZHAN Jian-qing(张鉴清). An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002: 154-166.

Preparation and Characterization of the Silane-Phosphonic Acid Composite Passivation Coating for Electrogalvanized Steel

GUAN Yong, LIU Jian-guo, YAN Chuan-wei *

(*State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*)

Abstract: A new silane-phosphonic acid composite passivation coating process has been developed for the protection of electrogalvanized steel based on N-(β -aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilane (AAPTMS), γ -(2,3-epoxypropoxy)propyltrimethoxy-silane (GPTMS) and 1-hydroxy ethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP). The results of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), potentiodynamic polarization scan, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and neutral salt spray (NSS) tests indicated that the major structure of the prepared silane-phosphonic acid composite passivation coating consisted mainly of Si—O—Si and Si—O—P bonds. The area of white rust was not more than 5% of the total panel after 120 h NSS test, which could be compared favourably with the chromate colour passivation coating. However, the corrosion reaction on the anode of the silane-phosphonic acid composite passivation coating had more distinct diffusion control characteristics and belonged to the physical blocking mechanism.

Key words: electrogalvanized steel; composite passivation; silane; phosphonic acid; corrosion resistance