

试验研究

## 双-[ $\gamma$ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物处理热镀锌层的耐蚀性研究

单凤君<sup>1,2</sup>, 刘常升<sup>1</sup>, 王双红<sup>1</sup>, 刘栋<sup>1</sup>

(1. 东北大学材料各异性与结构工程教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110004;

2. 辽宁工学院材料与化学工程学院, 辽宁 锦州 121001)

**[摘要]** 采用双-[ $\gamma$ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(BTESPT)硅烷钝化液对热镀锌钢板进行了钝化处理。研究了在5% NaCl 溶液中未钝化、硅烷钝化及铬酸盐钝化热镀锌钢板的极化曲线和电化学交流阻抗谱。通过中性盐雾试验比较了硅烷钝化膜与铬酸盐钝化膜的耐蚀性能。结果表明:经硅烷钝化液钝化后的热镀锌钢板,其腐蚀电位和电流密度下降,极化电阻增大,硅烷钝化膜抑制了热镀锌钢板的腐蚀过程,使得耐蚀性能远远高于铬酸盐钝化后的热镀锌钢板。

**[关键词]** 热镀锌钢板;硅烷钝化;阻抗谱;极化曲线;耐蚀性

**[中图分类号]** TQ153.4;TG176

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)06-0001-03

## Study on Corrosion Resistance of Hot Dip Al-Zn Steel Pretreated with Bis-(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide

SHAN Feng-jun<sup>1,2</sup>, LIU Chang-sheng<sup>1</sup>, WANG Shuang-hong<sup>1</sup>, LIU Dong<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education,

Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. Material & Chemical Engineering College, Liaoning Institute of Technology, Jinzhou 121001, China)

**[Abstract]** Bis-(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide silane passivating treatment process was investigated on hot dip Al-Zn steel sheets. The electrochemical behavior of silane passivating film on hot dip Al-Zn steel sheets in 5% NaCl solution was studied by electrochemical polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy measurements. The corrosion resistance of silane films was compared to chromate passivating treatment on hot dip Al-Zn steel sheets by neutral salt spray tests. Results show that the corrosion potential and corrosion current density decrease and the polarization resistance increase after silane passivating treatment. The corrosion process of hot dip Al-Zn steel sheets has been inhibited by silane passivating treatment. The corrosion resistance of silane passivating treatment is prior to that of chromate passivating treatment.

**[Key words]** Hot dip Al-Zn steel; Silane; Impedance spectroscopy; Polarization curves; Corrosion resistance

## 0 引言

多年来,人们在镀锌层的铬酸盐替代物及工艺研究上作了大量工作,提出了一些无毒或低毒的钝化液,如钼酸盐<sup>[1]</sup>、硅酸盐<sup>[2,3]</sup>、稀土金属盐<sup>[4,5]</sup>等无机钝化液和多种有机<sup>[6,7]</sup>钝化液。这些钝化液均不同程度地对镀锌层起到一定的缓蚀作用,但从钝化效果看均不如传统的铬酸盐钝化。近年来,因为硅烷具有独特的结构,同时具有与无机物和有机物反应的官能团,已经广泛用于聚合物、橡胶、塑料等领域。硅烷能在相互没有亲和力而

难以相容的界面之间起着桥梁作用<sup>[8]</sup>。国外学者提出利用硅烷试剂与金属表面的氧化层发生化学键合,来改变金属表面的性质<sup>[9]</sup>,该工艺处理件具有耐蚀性好、与涂层结合牢固、无污染等特点,引起了研究人员的极大兴趣。

本试验选用一种黄色透明的双-[ $\gamma$ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(BTESPT)硅烷,以钝化膜耐蚀性为出发点,通过盐雾试验和电化学性能测试,研究了该硅烷钝化膜的耐蚀性。

## 1 研究方法

本试验中硅烷试剂采用双-[ $\gamma$ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(BTESPT),其化学结构式为: $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ 。试验中硅烷的含量选定为4%(体积分数),按 $V(\text{硅烷}):V(\text{无水乙醇}):V(\text{水})=4:66:30$ (体积比)配

**[收稿日期]** 2007-09-29

**[基金项目]** 国家自然科学基金资助项目(50674022);辽宁省科技攻关项目(2006221011)

**[作者简介]** 单凤君(1971-),女,吉林洮南人,副教授,博士,主要从事金属材料的表面研究。

制硅烷溶液,并用冰乙酸调节 pH 至 3~4。将该混合溶液在 30℃ 下搅拌 1h,使用前至少水解 70h。

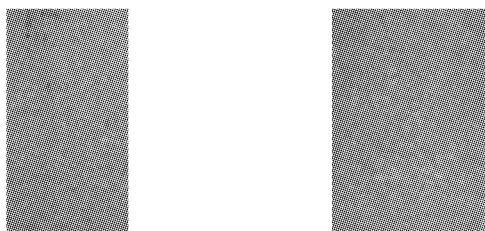
试验材料为某公司生产的热镀锌板,尺寸 40mm×80mm,依次进行如下处理:碱性脱脂剂室温脱脂 30s,去离子水洗,丙酮洗,去离子水洗,硅烷处理 5s,120℃ 固化 40min。试样的尺寸为 40mm×60mm,参照标准 GB/T10125-1997,在型号为 DCTC1200P 的盐雾试验箱内对热镀锌钝化板进行中性盐雾试验。将 NaCl 溶于电导率不超过 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$  的蒸馏水中,其质量浓度为  $(35 \pm 5) \text{ g/L}$ ,在 25℃ 时,配制的溶液密度在 1.025~1.040 $\text{g}/\text{cm}^3$  范围内,用盐酸或氢氧化钠调节 pH 值,使其在 6.5~7.2 之间。试样与垂直方向成 15°~30°。

采用美国 CH Instruments 公司的 650A 电化学工作站,对被研究的镀锌板进行极化曲线测试和交流阻抗测试。测试溶液为 5% NaCl 溶液,工作电极用透明胶布密封,工作面尺寸为 10mm×10mm,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),以铂电极作辅助电极。极化曲线测试时,电位扫描速度为 0.005V/s;测试交流阻抗时,试样在工作电位保持在自腐蚀电位处,正弦波激励信号为 5mV,扫描频率范围为 10<sup>5</sup>~10<sup>-2</sup>Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 中性盐雾试验分析

对硅烷钝化热镀锌板、铬酸盐钝化热镀锌板进行中性盐雾试验,耐中性盐雾均超过 72h。铬酸盐钝化板到 100h 出现多处点蚀,而硅烷钝化板到 144h 仍没有发生任何锈蚀,到 168h 才有轻微点蚀,并且随盐雾时间的延长,点蚀程度变化不明显。图 1 为硅烷钝化试样 144h 中性盐雾试验和铬酸盐钝化试样 100h 中性盐雾试验的数码图片。显然,硅烷钝化后的试样耐中性盐雾性能好于铬酸盐钝化后的试样。



a 硅烷钝化试样 144h 盐雾试验 b 铬酸盐钝化试样 100h 盐雾试验

图 1 热镀锌钝化试样盐雾试验后的表面形貌

Figure 1 Visual aspect of coated samples by salt spray test

### 2.2 Tafel 极化曲线分析

通过动电位极化曲线研究硅烷钝化镀锌层的电化学行为,如图 2 所示。为作比较,图中给出空白镀锌试样和铬酸盐钝化试样的极化曲线。试验过程中所有试样表面均有表征腐蚀行为的黑色沉积物生成。

由图 2 的阴极极化曲线可知,阴极电流显著降低,降低顺序为:空白试样>铬酸盐钝化试样>硅烷钝化试样。相对于热镀锌空白试样,硅烷钝化试样的阴极电流降低约 2 个数量级,而相对于铬酸盐钝化,其阴极电流降低约 1 个数量级。这主要是因为硅烷膜通过物理隔绝层覆盖了活性区,导致阴极电流密度显著降低。相对于空白热镀锌试样,硅烷钝化试样的阴极曲

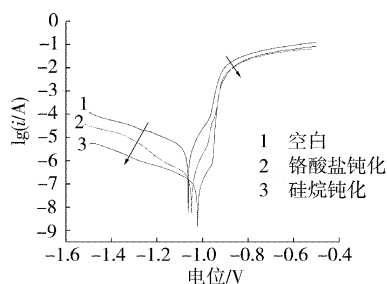


图 2 5% NaCl 溶液中热镀锌试样的极化曲线

Figure 2 Polarization curves on hot dip Al-Zn substrate pretreated with silane and  $\text{Cr}^{6+}$  in 5% NaCl

线的塔菲尔斜率没有明显变化,也说明硅烷膜只作为物理隔绝层,而非铬酸盐的化学隔绝层。由阳极极化曲线知,阳极电流降低的顺序为:空白试样>铬酸盐钝化>硅烷钝化,从腐蚀电位到 -0.90V 之间,相对于未钝化试样,硅烷钝化试样的阳极电流密度降低了约 1 个数量级,而相对于铬酸盐钝化,其阳极电流也有比较明显的降低。而在高电位区,相对于铬酸盐钝化试样,硅烷钝化试样的阳极电流降低已不明显。

表 1 为极化曲线的拟合结果,由表中数据可以看出,硅烷钝化试样的腐蚀电位、腐蚀电流都明显降低,而极化电阻明显增大。其阳极塔菲尔斜率增大,阴极塔菲尔斜率略有降低,表明硅烷钝化主要影响阳极过程,而对阴极过程影响较小。总之,由于硅烷膜的存在使得热镀锌层的活性反应区域减少,从而使阳极电流和阴极电流都明显低于铬酸盐钝化试样,表明硅烷钝化试样耐蚀性较铬酸盐钝化试样明显提高。

表 1 极化曲线的电化学腐蚀参数

Tabel 1 Electrochemical corrosion data obtained from polarization curves

| 类别    | 腐蚀电位<br>/V | 腐蚀电流<br>密度/A           | 极化电阻<br>/ $\Omega$  | 塔菲尔斜率 |       |
|-------|------------|------------------------|---------------------|-------|-------|
|       |            |                        |                     | 阴极曲线  | 阳极曲线  |
| 空白试样  | -1.063     | $1.709 \times 10^{-6}$ | $2.194 \times 10^6$ | 4.261 | 31.23 |
| 铬酸盐钝化 | -1.048     | $1.254 \times 10^{-7}$ | $6.010 \times 10^6$ | 5.422 | 38.20 |
| 硅烷钝化  | -1.021     | $5.160 \times 10^{-8}$ | $7.282 \times 10^7$ | 4.149 | 39.86 |

文献[10]、[11]指出,主要的阳极反应为锌和铝的溶解反应,形成  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$ ,阴极反应为氧的还原反应生成  $\text{OH}^-$ ,并进一步生成锌和铝的氧化物和氢氧化物。由于腐蚀介质为 NaCl,也可能生成复杂的氯化物。

### 2.3 电化学阻抗谱分析

图 3 为硅烷钝化试样在 5% NaCl 溶液中待电位稳定后,在开路电位下测得的电化学阻抗谱图。由图 3 可见,空白镀锌试样和铬酸盐钝化试样表现为 2 个容抗弧,出现 2 个时间常数,说明在这种情况下试样发生了腐蚀反应。而硅烷钝化试样在高频范围仅表现为 1 个容抗弧,且半径远远大于铬酸盐钝化试样,从图 4 可以看出,其高频范围的阻抗值较铬酸盐钝化高 1 个数量级,说明硅烷钝化膜表面完好,孔隙率小,在硅烷钝化膜上进行腐蚀电化学反应的趋势更弱,耐蚀性更强。

图 3 中的低频范围包含一个 warburg 阻抗  $W$ ,它是硅烷钝化膜表面发生电化学反应时由浓度极化引起的一个传输性参数,表明硅烷钝化膜发生电化学反应生成的腐蚀产物的传质过程受阻。换言之,由于 warburg 阻抗的存在可以延缓硅烷钝化膜的

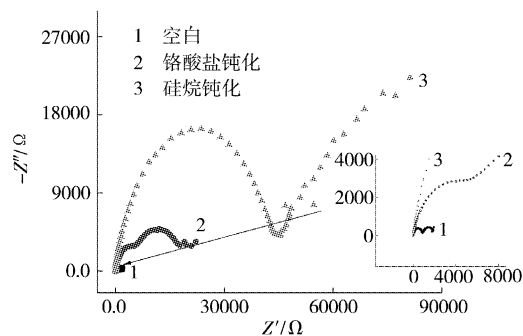


图3 5% NaCl 溶液中热镀锌试样交流阻抗复平面图  
Figure 3 Nyquist diagrams on hot dip Al-Zn substrate pretreated with silane and  $\text{Cr}^{6+}$  in 5% NaCl

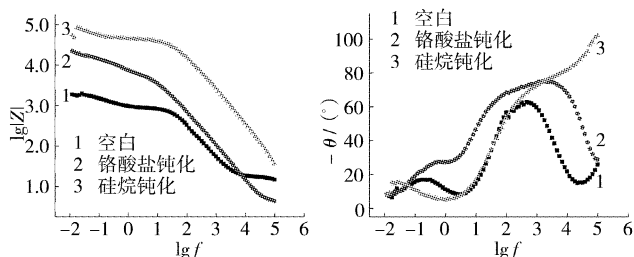


图4 5% NaCl 溶液中热镀锌试样交流阻抗波特图  
Figure 4 EIS Bode plots on hot dip Al-Zn substrate pretreated with silane and  $\text{Cr}^{6+}$  in 5% NaCl

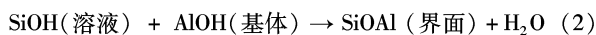
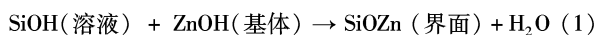
破坏速率,从而提高硅烷钝化膜的耐蚀性。

通过盐雾试验、极化曲线和电化学阻抗分析,均表明硅烷钝化试样较铬酸盐钝化试样有更高的耐蚀性。

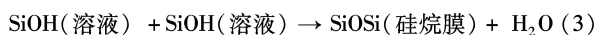
### 3 硅烷钝化机理浅析

目前对于硅烷偶联剂的作用理论有不同的解释<sup>[12]</sup>,被广泛接受的最著名的理论为化学键理论。该理论认为硅烷偶联剂含有2种不同的官能团,它的一端能与无机材料(玻璃纤维、硅酸盐、金属氧化物、无机盐等)表面的硅醇基团反应生成共价键,从而阻止腐蚀介质通过,提高金属基体表面的耐蚀性。

一般认为,硅烷 BTESPT 水解后生成3个  $\text{Si}(\text{OH})_3$  基团,产生的  $\text{Si}(\text{OH})_3$  基团与钢板铝锌表面的  $\text{AlOH}$  和  $\text{ZnOH}$  基团形成氢键而快速吸附于基体表面。硅羟基与  $\text{AlOH}$  和  $\text{ZnOH}$  进一步形成  $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$  和  $\text{Zn}-\text{O}-\text{Si}$ ,其反应式为:



硅烷 BTESPT 水解产生的硅羟基之间结合并发生缩合反应生成共价键,反应为:



这样,在铝锌表面生成致密、自身交联  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  网络结构的硅烷膜,从而大大提高了铝锌表面的耐蚀性。

### 4 结论

热浸镀锌层采用双- $[\gamma-(\text{三乙氧基硅})\text{丙基}]$ 四硫化物

(BTESPT)钝化后:

1) 耐盐雾腐蚀的性能明显优于铬酸盐钝化层。

2) 相对于铬酸盐钝化层,硅烷处理层能明显降低腐蚀电位和腐蚀电流密度,增大极化电阻,从而使其耐蚀性优于铬酸盐钝化层。

#### [参考文献]

- [1] 郑环宇,安茂忠,赖勤志. 镀锌层无铬钝化工艺的研究[J]. 材料保护,2005,38(9):18-22
- [2] 韩克平,叶向荣,方景礼. 镀锌层表面硅酸盐防腐膜的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,1997,9(2):167-170
- [3] Dalbin S, Maurin G, Nogueira R P. Silica-based coating for corrosion protection of electrogalvanized steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2005,194(2/3):363-371
- [4] 杨柳,刘光明,钱余海. 镀锌钢板钾盐钝化的电化学性能研究[J]. 表面技术,2006,35(6):11-14
- [5] Kunitsugu Aramaki. A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  solution and modification with  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  [J]. Corrosion Science, 2005,47(5):1285-1298
- [6] 胡会利,李宁,程瑾宁. 镀锌植酸钝化膜耐蚀性的研究[J]. 电镀与环保,2005,25(6):21-25
- [7] 宫丽,卢燕平. 纳米硅溶胶/丙烯酸复合防蚀薄膜的研究[J]. 材料保护,2005,38(1):17-21
- [8] 吴森纪. 有机硅及其应用[M]. 上海:科学技术文献出版社,1990. 315-320
- [9] Kogure M, Ohya H, Paterson R, et al. Properties of new inorganic membranes prepared by metal alkoxide methods Part II: New inorganic-organic anion-exchange membranes prepared by the modified metal alkoxide methods with silane coupling agents[J]. Journal of Membrane Science, 1997,126(1):161-169
- [10] Yadav A P, Nishikata A, Tsuru T. Degradation mechanism of galvanized steel in wet-dry cyclic environment containing chloride ions[J]. Corrosion Science, 2004,46(2):361-376
- [11] Zhu D Q, Ooi W J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in sodium chloride solution[J]. Corrosion Science, 2003,45(10):2177-2197
- [12] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京:科学出版社,2000. 169-172

专利名称:气障性合成树脂制容器及其制造装置以及装入物品的气障性合成树脂制容器

专利申请号:02801310.7 公开号:1461275

申请日:2002-04-19 公开日:2003-12-10

申请人:日本日精 ASB 机械株式会社

气障性合成树脂制容器包括带有突缘的开口部,从该开口部延续的筒部,以及封闭该筒部的底部。容器是一种广口容器,其中开口部的最小内径  $D_{\min}$  大于筒部的最大内径  $D_{\max}$ 。或者,容器是一种广口容器,其中开口部的最小内径  $D_{\min}$  小于筒部的最大内径  $D_{\max}$ ,相差不超过20mm。在此一容器的筒部和底部的外壁上形成类金刚石破膜。在内装物灌入此一容器后,金属罐盖双重卷边在突缘上,借此保证整个罐的高气障性。