

热镀铝锌层铈掺杂硅烷钝化膜的性能*

单凤君^{1,2} 刘常升¹ 王双红¹ 齐国超¹ 刘栋¹

1. 东北大学材料各异性与结构工程教育部重点实验室 沈阳 110004

2. 辽宁工业大学材料与化学工程学院 锦州 121001

摘要 研究了硝酸铈掺杂双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(BTESPT)硅烷溶液处理热镀铝锌基体的结构、表面形貌和性能。结果表明,硝酸铈掺杂硅烷溶液与铝锌基体表面发生了化学键合作用,形成 Si-O-Al 与 Si-O-Zn 成膜,钝化膜中的主要有机基团与掺杂前没有显著的差别。与铬酸盐膜和未掺杂硅烷的膜相比,硝酸铈掺杂硅烷溶液明显提高了钝化膜的耐蚀性。铈盐掺杂硅烷膜均匀、致密、无明显微裂纹。硅烷膜的主要成分有 C、O、Si、S、Al、Zn、Ce,进一步说明 Ce^{3+} 没有与基体或硅烷中的有机基团反应,只是以物理填充的形式沉积在基体上。

关键词 材料失效与保护,钝化,腐蚀电化学,耐蚀性能

分类号 TG174

文章编号 1005-3093(2008)02-0197-04

The preparation and performance research of passivation films of cerium doped in silane of hot dip Al-Zn layer

SHAN Fengjun^{1,2} LIU Changsheng^{1**} WANG Shuanghong¹ QI Guochao¹ LIU Dong¹

1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110004

2. Material & Chemical Engineering College, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001

* Supported by National Nature Science Foundation of China No.50674022.

Manuscript received July 23, 2007; in revised form December 14, 2007.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)83687365, E-mail:cslu@mail.neu.edu.cn

ABSTRACT The morphology, structure and properties of hot dip Al-Zn substrate pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide(BTESPT) doped with cerium nitrate were investigated. The results showed that the BTESPT films doped with cerium nitrate have been successfully deposited by chemical bonding between silane solution and hot dip Al-Zn substrate. The Si-O-Al and Si-O-Zn bonds was formed on the interface. The major organic groups of doped silane films are not significantly different from undoped ones. The corrosion resistance of silane films has been evidently improved in comparison with those of chromate and undoped. The silane films are compact, homogeneous and not remarkably tiny cracks. Silane films consists of C, O, Si, S, Al, Zn and Ce elements. It results further illuminate that cerium ion doesn't react to substrate or organic groups of silane and it is only deposited on substrate by physical fill.

KEY WORDS material failure and protection, passivation, corrosion electrochemistry, corrosion resistance performance

为了提高钢板、镀锌钢板、镀铝锌层钢板和铝合金等金属材料的耐蚀性并替代铬酸盐钝化,已开发出磷钼酸盐^[1]、硅酸盐^[2,3]、钛锆酸盐^[4]和硅烷处理^[5-7]等有机、无机无铬处理液。硅烷处理能够在金属表面形成富硅-氧网络结构,即硅烷膜。虽然硅烷膜比较均匀、致密、化学稳定性好、具有疏水性,并与

金属基体和外涂层有足够的附着力,但是存在着针孔和裂纹。铈盐可延缓钢、铝合金和镀锌钢的腐蚀^[8,9],本文使用硝酸铈和二官能团硅烷组成的钝化液,对热浸镀 55% 铝锌钢板进行钝化处理,研究硅烷掺杂铈盐钝化膜的组成和性能。

1 实验方法

实验用材料有热浸镀 55% 铝锌钢板、双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(即硅烷 BTESPT)、硝酸铈(纯度 99.95%)、无水乙醇(纯度 >99.5%)、铬酐

* 国家自然科学基金 50674022 资助项目。

2007 年 7 月 23 日收到初稿;2007 年 12 月 14 日收到修改稿

本文联系人:刘常升,教授

(纯度 99.5%)、浓硝酸 (纯度 >98.2%)、浓硫酸 (纯度 >98%) 和去离子水。

将适量的硅烷溶液溶于浓度为 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铈醇水溶液中, 按体积比 V_1 (硅烷): V_2 (无水乙醇): V_3 (水) 为 4:66:30 配制成硅烷溶液, 搅拌 1 h 并静置 3 d 后备用。

用碱性脱脂剂将热镀锌板脱脂, 用去离子水清洗并用热风吹干, 将其浸入掺杂硅烷钝化液中 3 s 后取出吹干, 并在温度为 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 HG101-1 型电热鼓风干燥箱中固化 30 min。

用 Bio-Rad FTS-3000 型傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 测试基体表面硅烷膜的基团信息, 波数在 $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 分辨率为 4 cm^{-1} 。用 Supra 35 型扫描电子显微镜观测硅烷膜的表面形貌, 并用 Oxford 型能谱仪 EDS 分析钝化膜的成分和组成。采用美国 CH Instruments 公司 650A 电化学工作站测试钝化试样的极化曲线和交流阻抗, 测试溶液为 5%NaCl 溶液, 工作电极用透明胶布密封, 工作面积为 $10 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}$, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 以铂电极做辅助电极。对硅烷硝酸铈掺杂钝化和铬酸盐钝化试样进行对比实验。

2 结果与讨论

2.1 硅烷膜的结构和形貌

图 1 表明, 未掺杂和掺杂硝酸铈的硅烷钝化膜各吸收峰的位置都很相似, 只是强度略有不同。对于硝酸铈掺杂的硅烷钝化膜 (图 1b), 在波数为 $700\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现一些明显的宽化峰, 是 Si-O-Si、Si-O-Al 与 Si-O-Zn 吸收峰间的相互重叠造成的^[10,11]。在波数为 1029 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 为 Si-O-Si 基团, 是由硅烷膜表面过量的硅醇 SiOH 之间的浓缩反应所致。在波数为 1225 和 1420 cm^{-1} 处

的吸收峰分别对应于 $-\text{CH}_2\text{S}-$ 基团中非常弱的 CH_2 剪式振动峰、 SiOC_2H_5 基团中 CH_2 的摇摆振动峰, 说明硅烷未完全水解, 有利于耐腐蚀性的提高。在波数为 2934 cm^{-1} 处为 SiOH 中 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰, 表明硅醇在基体表面未完全缩合。在波数为 $3600\text{--}3900 \text{ cm}^{-1}$ 处出现宽化峰, 对应自由羟基的伸缩振动峰和 ROH 的伸缩振动峰, 属于硅烷膜内还未缩合的 $-\text{OH}$ 基团, 表明硅烷膜中含有 SiOH、 Al_2O_3 和 ZnO 的水合物等。未掺杂和掺杂硝酸铈的硅烷钝化膜各吸收峰的位置都很相似, 表明硅烷膜中主要有机基团种类没有明显的差别, 硝酸铈没有与基体或硅烷中的有机基团反应成键, 只是以物理填充的形式沉积于基体。而所得钝化膜的耐蚀性却发生了明显变化。由此可以推断出, 硝酸铈的加入明显提高了硅烷钝化膜的耐蚀性。

未掺杂硝酸铈的硅烷膜均匀、完整, 但存在微裂纹 (图 2a); 掺杂硝酸铈的硅烷膜均匀、致密、完整,

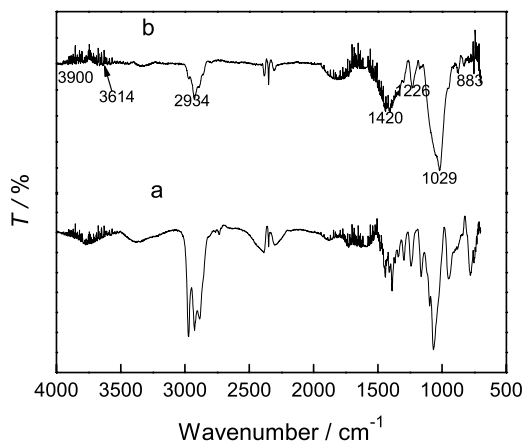


图 1 未掺杂和掺杂硝酸铈的硅烷膜的红外反射光谱
Fig.1 FTIR-RA spectra of silane films (a) non-doped, (b) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -doped

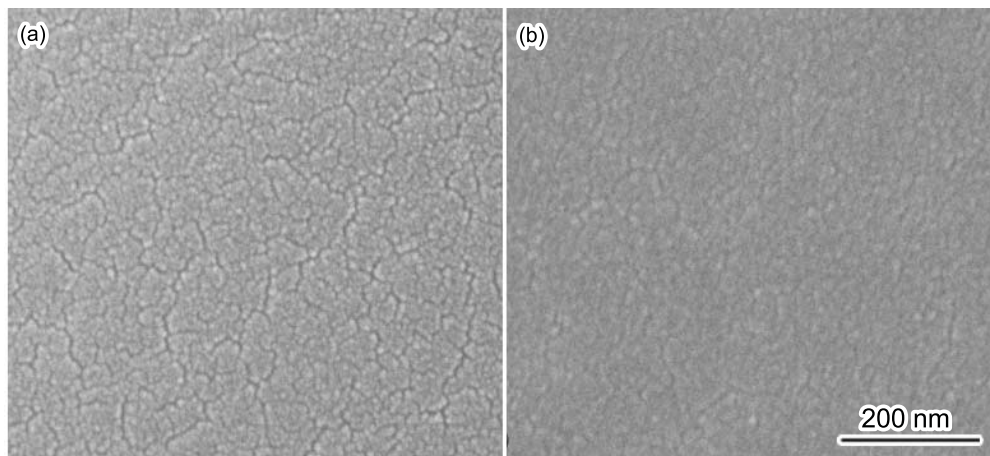


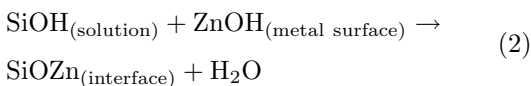
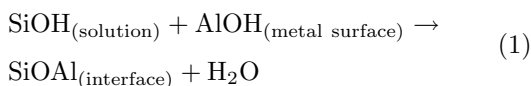
图 2 未掺杂和掺杂硝酸铈的硅烷膜的扫描电子显微镜图象
Fig.2 SEM images of silane films (a) non-doped; (b) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -doped

无明显微裂纹,并可明显看出硝酸铈掺杂的硅烷膜表面有颗粒物存在(图 2b). 掺杂硝酸铈的硅烷膜中主要含有 C、O、Si、S、Al、Zn、Ce 等元素(图 3),说明这些元素均参与了硅烷钝化膜的形成,膜表面的颗粒物(图 2b)是掺杂剂铈的化合物沉积所致.

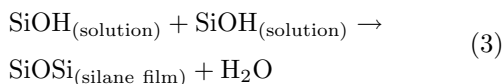
2.2 铈盐掺杂剂对硅烷膜耐蚀性的影响

从图 4 可以看出,与铬酸盐钝化比较,铈盐掺杂硅烷钝化的平衡电位向阳极方向移动,表明铈盐掺杂硅烷钝化膜主要抑制阳极反应. 与未掺杂硅烷钝化相比,阳极电流和阴极电流同时降低约一个数量级.

在防护性硅烷与热镀锌铝金属基体之间,首先通过硅醇 SiOH 基团与金属羟基 AlOH 或 ZnOH 基团的聚合反应在界面处形成 AlOSi 或 SiOZn 共价键而结合紧密. 反应式为:



而硅烷水解形成大量的硅醇 SiOH, 硅醇之间通过浓缩形成高交联的 SiOSi 网络结构. 反应式为:



其次,高交联的疏水性 SiOSi 基团提高了金属羟基基团的疏水性. 由于阴极区局部 pH 升高,使溶液中的 Ce^{3+} 发生沉积反应,产生 $\text{Ce}(\text{OH})_3$



如果阴极产生 H_2O_2 , Ce^{3+} 可能被氧化成 Ce^{4+} , 产生 $\text{Ce}(\text{OH})_4(\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 反应如下:



铈的氢氧化物或氧化物填充于 Si-O-Si 网络结构,弥补硅烷膜的微裂纹或缺陷(图 2a 与 2b). 但是硝酸铈掺杂硅烷钝化的曲线斜率没有改变,进一步说明硝酸铈在钝化膜中是物理沉积而非化学沉积. 铈的化合物构成屏障阻塞氧和电子流向阴极,抑制阴极反应. 硝酸铈能够增加钝化膜的厚度^[12],作为混合抑制剂能抑制阳极和阴极反应. 由此可见,硝酸铈掺杂硅烷钝化处理降低了腐蚀电流和腐蚀电位,增大了极化电阻,从而延缓了热镀锌铝钢板的腐蚀.

图 5 表明,与未掺杂硅烷钝化相比,硝酸铈掺杂钝化总阻抗值均增加,在中频区 ($1 \text{ Hz} < f < 10^3 \text{ Hz}$),

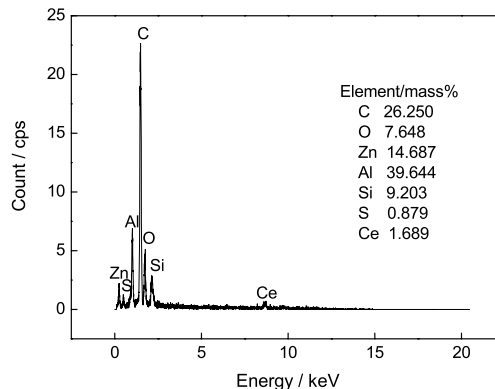


图 3 掺杂硝酸铈的硅烷膜的能谱图

Fig.3 EDS graphs of silane film doped with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

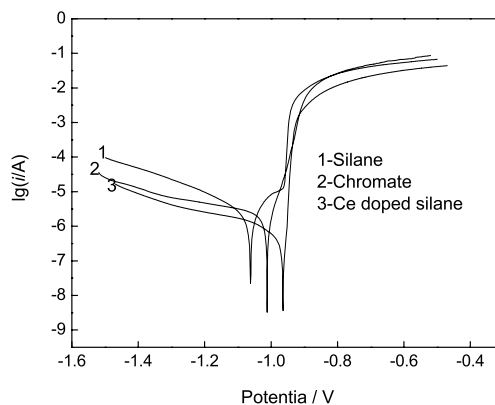


图 4 5%NaCl 溶液中热镀锌铝试样的极化曲线

Fig.4 Polarization curves on hot dip Al-Zn substrate pretreated with Ce-doped silane and Cr^{6+} in 5% NaCl

阻抗值增加约一个数量级,而在高频区 ($f > 10^3 \text{ Hz}$) 和低频区 ($f < 1 \text{ Hz}$) 时,阻抗值增加不到一个数量级,表明硝酸铈掺杂硅烷钝化能明显提高钝化膜的耐蚀性.

BTESPT 硅烷钝化膜从外到内由三个不同的区域组成^[13,14],最外层为过量硅醇 Si-OH 浓缩形成的 Si-O-Si 基团,中间层为富 Si-O-Si 与 Si-O-Al 基团的界面层,内层为合金基体表面的铝的氧化物层. 硝酸铈掺杂 BTESPT 硅烷膜中掺杂剂离子进入了 Si-O-Si 网络结构,而存在于内层^[15]. 根据硅烷膜的结构特征,在高频区 ($f > 10^3 \text{ Hz}$),阻抗值增加归因于最外层 Si-O-Si 基团组成的硅烷膜;在中频区 ($1 \text{ Hz} < f < 10^3 \text{ Hz}$),阻抗值增加归因于中间层的 Si-O-Si、Si-O-Al 或 Si-O-Zn 基团组成的界面层;而低频区 ($f < 1 \text{ Hz}$),阻抗值增加则归因于热镀锌铝基体表面的铝或锌的氧化物层. 同时,在试验频率范围内硝酸铈掺杂钝化只有一个时间常数,表明在试验过程中

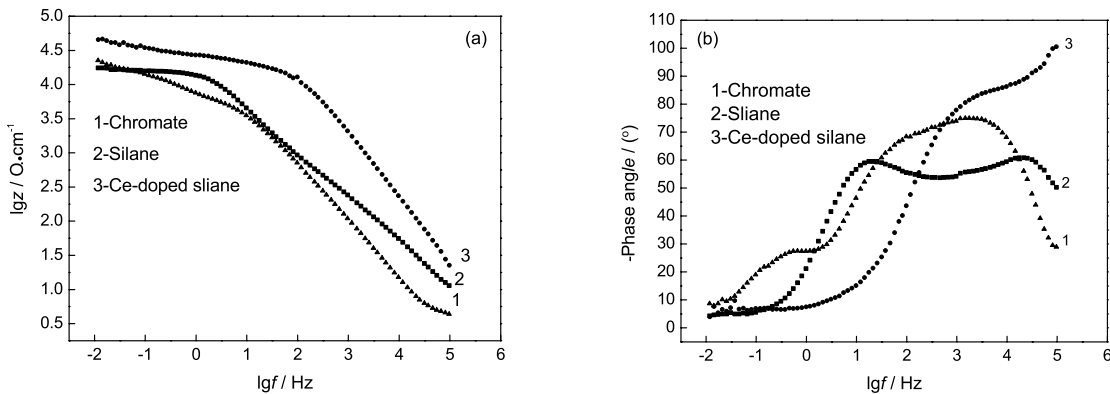


图5 5%NaCl 溶液中热镀锌试样的交流阻抗波特图和相角波特图

Fig.5 EIS Bode plots on hot dip galvanized steel substrate pretreated with silane and Cr^{6+} in 5% NaCl (a) impedance plot, (b) phase angle plot

未发生腐蚀, 只是铈通过在硅氧烷网络结构中的自组装修复了硅烷膜的微裂纹和缺陷(图2)。同时, 硝酸铈有助于降低硅烷膜的电导率, 从而提高硅烷膜的防护性能^[15]。

3 结 论

用硝酸铈掺杂硅烷(BTESPT)钝化处理热镀锌锌板, 铈的化合物存在于硅烷膜的内层, 填充于 Si-O-Me 网络或单独成膜, 形成均匀、致密、完整, 无明显微裂纹的硅烷膜, 提高了体系的阻抗。硝酸铈作为混合抑制剂抑制了阴极反应和阳极反应, 降低了腐蚀电流和腐蚀电位, 从而使其耐蚀性能优于硅烷钝化和铬酸盐钝化。

参 考 文 献

- HAO Jianjun, AN Chengqiang, SHAO Zhongcai, CHANG Lili, LIU Changsheng, The performance of the molybdate passivation film on galvanization layer of A₃ steel, Chinese Journal of Materials Research, **20**(4), 427(2006)
(郝建军, 安成强, 邵中财, 常丽丽, 刘常升, A₃ 钢镀锌层钼酸盐钝化膜的组成和性能, 材料研究学报, **20**(4), 427(2006))
- S.Dalbin, G.Maurin, R.P.Nogueira, Silica-based coating for corrosion protection of electrogalvanized steel, Surface & Coatings Technology, **194**, 363(2005)
- B.Veeraraghavan, D.Slavkov, S.Prabhu, Synthesis and characterization of a novel non-chrome electrolytic surface treatment process to protect zinc coatings, Surface and Coatings Technology, **167**, 41(2003)
- J.H.Nordlien, J.C.Walmsley, H.Sterberg, K.Nisancioglu, Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium, Surface and Coatings Technology, **153**, 72(2002)
- A.Franquet, H.Terryn, J.Vereecken, Composition and thickness of non-functional organosilane films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry, Thin Solid Films, **441**, 76 (2003)
- A.Cabral, R.G.Duarte, M.F.Montemor, Analytical characterization and corrosion behaviour of bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulphide pre-treated AA2024-T3, Corrosion Science, **47**, 869 (2005)
- P.Vignesh, Zhu Danqing, W.J.Ooij, Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys, Progress in Organic Coatings, **47**, 384(2003)
- K.Aramaki, Self-healing mechanism of an organosiloxane polymer film containing sodium silicate and cerium(III) nitrate for corrosion of scratched zinc surface in 0.5 M NaCl, Corrosion Science, **44**, 1621(2002)
- K.Aramaki, A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ solution and modification with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, Corrosion Science, **47**, 1285(2005)
- A.M.Beccaria, L.Chiaruttini, The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions, Corrosion Science, **41**, 885(1999)
- ZHANG Weimin, HU Jiming, Cathodically electrochemical-assisted deposition and protective properties of silane films, Acta Metallurgica Sinica, **42**(3), 295(2006)
(张卫民, 胡吉明, 硅烷膜的阴极电化学辅助沉积及其防护性能, 金属学报, **42**(3), 295(2006))
- M.Garcia-Heras, A.Jimenez-Morales, B.Casal, J.C.Galvan, S.Radzki, M.A.Villegas, Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films, Journal of Alloys and Compounds, **380**, 219(2004)
- V.Palanivel, D.Zhu, W.J.Ooij, Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys, Progress in Organic Coatings, **47**, 384(2003)
- D.Zhu, W.J.Ooij, Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection, Corrosion Science, **45**, 2177(2003)
- M.F.Montemor, W.Trabelsi, M.Zheludevich, M.G.S.Ferreira, Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates, Progress in Organic Coatings, **57**, 67(2006)