

硅烷 γ -APS 协同稀土镧钝化镀锌钢板的研究

彭天兰, 满瑞林, 徐斌, 乔亮杰

中南大学 化学化工学院, 长沙 410083

摘要:采用 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(γ -APS)协同稀土镧盐钝化镀锌钢板. 通过先在试样表面组装一层 γ -APS 薄膜, 再在膜上沉积稀土镧转化膜制得硅烷稀土复合膜. 采用电化学交流阻抗(EIS)、盐雾试验(NSS)检测复合膜耐腐蚀性, 结果表明, 复合膜的耐腐蚀性能优于单一硅烷、稀土转化膜. 原子力显微镜检测结果表明复合膜相对于单一硅烷、稀土转化膜更加均匀、致密. EDS 检测表明复合膜主要由 N, O, Si, Fe, Zn, La 等元素组成, 其中复合膜中 La 元素相对摩尔百分含量是单一稀土转化膜的 4 倍. 分析试验数据得出硅烷预处理试样有利于稀土镧转化膜沉积, 硅烷与稀土转化膜发生了协同作用, 增强了复合膜耐腐蚀性能. 初步探讨了复合膜成膜和耐腐蚀机理.

关键词:硅烷; 稀土; 钝化; 交流阻抗; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174. 44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2008)05-0350-03

INFLUENCE OF SILANE γ -APS PRE-FILM ON PASSIVATION OF GALVANIZED STEEL BY RARE EARTH LANTHANUM

PENG Tian-lan, MAN Rui-lin, XU Bin, QIAO Liang-jie

School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083

Abstract: The sample of galvanized steel was firstly coated with a thin self-assembled monolayer of silane (γ -APS) and then immersed in a rare earth solution to get a complex coating. The corrosion resistance of which was studied by means of electrochemical impedance spectroscopy and neutral salt spray. The results showed that the pre-coating of silane improved the corrosion resistance of the sample significantly. Atomic force microscope observation showed that the complex coating was much uniform and denser. Analysis results of X-ray energy dispersive spectroscopy showed that the complex coating was composed of N, O, Si, Fe, Zn, La, and the relative mole fraction of La of the complex coating was nearly three times higher than that of the single rare earth coating. The results also shown that the silane pre-coating was beneficial to the deposition of rare earth coating, the silane had a synergistic effect with the rare earth coating, improving the anticorrosion performance of the complex coating. The formation and the corrosion protection mechanism of the complex coating were discussed.

Keywords: silane; rare earth; passivation; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion resistance

稀土(Ce, La, Y)钝化^[1-7]是金属防腐研究中的一个热点,尤其在替代铬盐钝化工艺研究领域相当活跃. 稀土转化膜能够有效阻挡腐蚀反应中的电子转移,从而起到了良好的防腐效果. 但稀土转化膜主要由稀土化合物的固体颗粒沉积而成,膜质不均匀,并且当膜达到一定厚度就变得蓬松^[5],导致其防腐能力下降,所以必须改进稀土钝化工艺.

硅烷偶联剂(SCA)能明显改善金属与无机、有机相的界面粘接性能. 目前金属表面硅烷化已成为金属表面处理的一种新技术^[8,9]. 本实验将硅烷 γ -APS 和稀土 La 联合起来钝化镀锌钢板,旨在提高其耐腐蚀性能.

1 实验方法

钝化液的配制. 镧盐钝化液:取 20 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3$,浓度为 30% 的 30 ml H_2O_2 , 2 g HBO_3 ,其它助剂 1 g,配制 1 L 稀土钝化液待用. 硅烷 γ -APS 溶液:用蒸馏水配制适量的 5% (V/V) γ -APS 溶液,水解 10 分钟后便可使用.

试样制备. 将厚度为 0.8 mm 的镀锌钢板剪裁成 30 mm × 30 mm 的试片,放在丙酮中超声波洗涤 15 分钟,取出吹干待用.

单一 γ -APS 硅烷膜制备:将试样浸入条件的硅烷溶液中,5 秒后取出,除去表面溶液,吹干,80℃干燥 4 小时.

单一稀土转化膜制备:将试样浸入 50℃ 的镧钝化液中,60 秒后取出,除去表面多余溶液,吹干,80℃下干燥 4 小时.

复合膜制备:将制备好的试样先浸入室的 γ -APS 溶液中,5 秒后取出,除去表面溶液,吹干.再浸入 50℃ 的镧钝化液中,

收稿日期:2007-12-17 初稿;2008-02-26 修改稿

作者简介:彭天兰(1983-),女,硕士研究生,研究方向为金属表面防腐处理.

Tel:13874954887 E-mail:rlman@mail.csu.edu.cn

60 秒后取出,除去表面溶液,吹干,80°C 下干燥 4 小时。

交流阻抗(EIS)测试. 采用电化学阻抗谱评价稀土转换膜的电化学腐蚀性能. 在自制三电极体系中,将试样制成暴露面积为 1 cm² 的工作电极,辅助电极为铂片,饱和甘汞电极为参比电极. 利用 PRINCETON 公司的 PARSTAT2273 电化学系统测试钝化膜在 3.5% NaCl 溶液中的阻抗图谱,试验温度控制在 25°C,激励信号为 10 mV 的正弦波,频率范围为 105Hz ~ 10⁻¹Hz.

中性盐雾试验(NSS). 采用上海新苗医疗器械有限公司的 YW10 盐雾箱,完全按照 GB/T 10125 - 1997 中的中性盐雾试验(NSS)方法进行。

钝化膜形貌和成分分析. 采用日本精工仪器公司的 SPA300HV/SPI3800N 原子力显微镜分析钝化膜的形貌,利用日本电子公司的 GENESIS60S X - 射线能谱分析钝化膜的成分。

2 实验结果

2.1 交流阻抗试验

图 1 为空白、硅烷膜、稀土转化膜和复合膜的交流阻抗图谱. 在 Bode 图中可以看出试样经钝化处理后,低频区的阻抗值相对空白样明显提高,其中硅烷膜和稀土转化膜的阻抗值相当,复合膜阻抗值相对于硅烷膜和稀土转化膜大幅度提高,说明试样经硅烷预处理后,硅烷和稀土发生协同作用,提高了复合膜抑制电荷转移的能力,使其阻抗值提高,耐腐蚀性能增强. 在高频区,单一稀土钝化膜和空白的相位角值相当,都较低,稀土转化膜疏松,空隙率高,不够致密. 复合膜的相位角和硅烷膜相当,说明复合膜和硅烷膜空隙率低,膜层致密. 从 Nyquist 和 Bod 图中都可以看到 4 种试样的阻抗谱都有两个时间常数,在低频区出现了容抗,这可能是由于电极浸泡在 NaCl 电解液中,Cl⁻ 渗透到电极表面引起了微观

腐蚀。

2.2 中性盐雾试验

盐雾试验时,空白镀锌钢板连续喷雾 2 小时后就出现白锈,硅烷钝化试样连续喷雾 18 小时后出现白锈,单一稀土钝化试样连续喷雾 20 小时后出现白锈,硅烷稀土两步钝化后的试样连续喷雾 60 小时后才出现白锈,硅烷稀土复合膜抗白锈能力是空白样的 30 倍,并且明显高于单一硅烷、稀土转化膜,说明硅烷稀土两步处理试样可以大幅度提高其耐腐蚀能力. 试验结果与电化学试验结果一致。

2.3 试样形貌

图 2a、b、c 和 d 分别为空白样、硅烷膜、稀土转化膜和复合膜的表面形貌. 由图 2a 可以看出,空白镀锌钢板表面比较光滑,起伏较小. 图 2b 显示硅烷膜致密,膜上有一些不规则细小条纹,这可能是硅烷在干燥过程中发生了微观积聚交联形成. 从图 2c 可以看出稀土转化膜是由无定形的固体颗粒不均匀沉积而成,稀土转化膜比较疏松,不均匀. 从图 2d 可以明显看出,复合膜表面由大量粒径较小的固体颗粒均匀沉积而成,膜层致密,其表面的固体颗粒远远小于单一稀土转化膜,有文献报道金属表面的稀土化合物颗粒越小其与基体附着力越强,并且由其沉积的稀土转化膜致密,耐腐蚀能力更强^[10]. 原子力扫描结果与交流阻抗,盐雾试验一致。

2.4 钝化膜成分

图 3a、b 和 c 分别为硅烷膜、稀土转化膜和复合膜的 EDS 能谱图. 可以看出单一硅烷膜分别由 N, O, Si, Fe 和 Zn 组成. 单一稀土转化膜由 O, Fe, Zn 和 La 组成. 复合膜主要由 N, O, Si, Fe, Zn 和 La. 对钝化膜中各元素摩尔分数的统计结果显示,单一稀土转化膜中 La 元素摩尔百分数约为 1.37%,而复合膜中 La 元素摩尔百分数约为 5.42%,从该检测结果表明, γ -APS 预处理镀锌钢板后有利于稀土 La 沉积,从而得到

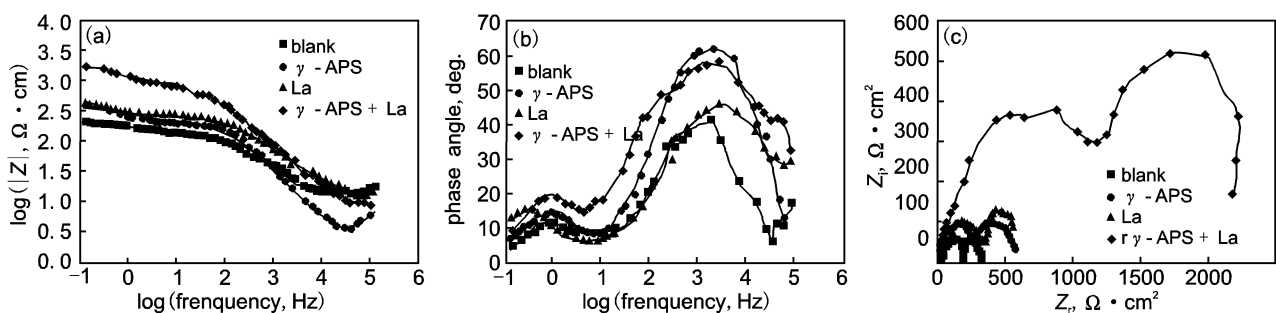


Fig. 1 EIS plots of galvanized steels without and with coatings in 3.5% (mass) NaCl:

(a) Electrical impedance plots; (b) Phase angle plots; (c) Nyquist plots

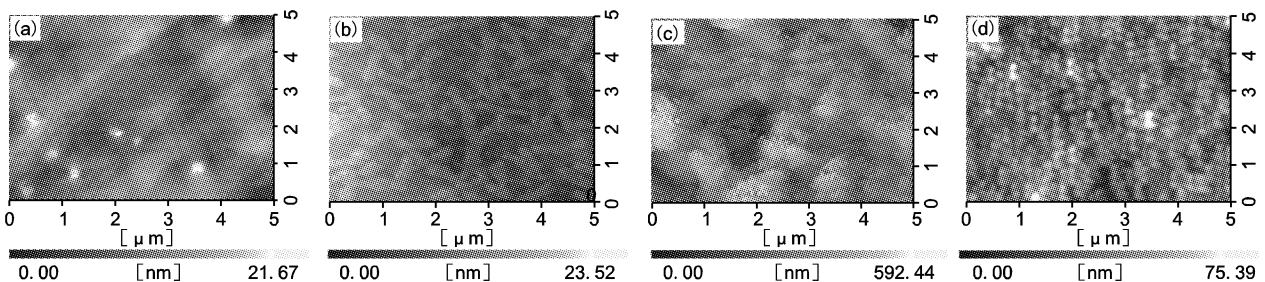


Fig. 2 AFM scans of galvanized steels without (a) and with (b) γ -APS, (c) La and (d) silane and La complex coatings

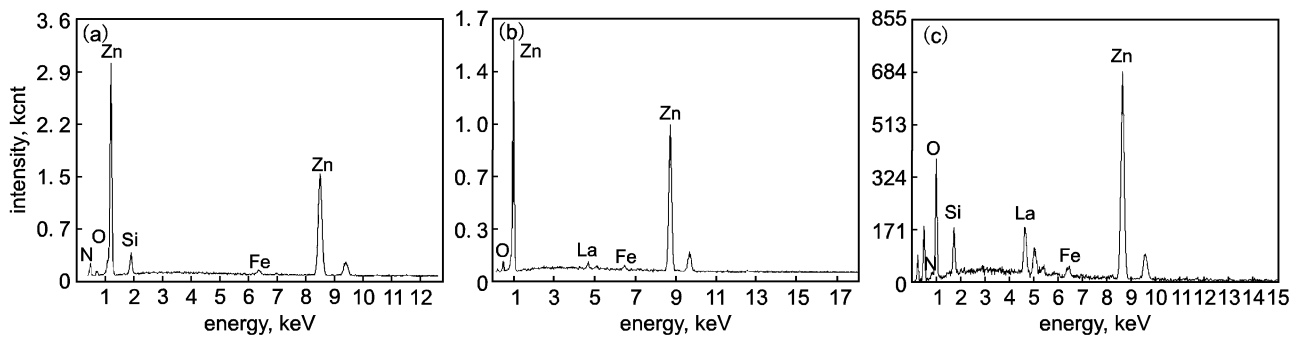


Fig. 3 EDS spectra of: (a) γ -APS coating; (b) La coating; (c) silane and La complex coating

更厚的稀土转化膜,使钝化试样具有更高的耐腐蚀性能。

3 讨论

γ -APS 硅烷 $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 在水溶液中水解成硅醇 $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3]$, 当试样浸入硅烷溶液中, 硅醇便吸附到金属表面, 此时硅醇和金属表面的羟基缩合反应形成 Zn-O-Si 化学键, 在锌表面成膜, 同时 Si-O-Si 键可以自身交联紧密地覆盖在锌表面. 这层有机膜可以阻止腐蚀介质接触金属表面, 覆盖金属活性反应部位, 从而提高金属的耐腐蚀性^[8,9].

当把 γ -APS 硅烷预处理的试样浸入镧盐钝化液中, 在硅烷膜间隙或裂缝处发生微电池反应^[2,3]. 在微阳极区发生 Zn 的溶解反应:



在微阴极区则发生 O_2 还原反应:



微阴极区还原反应导致阴极区 OH^- 浓度增加, pH 升高, 当 OH^- 达到一定浓度时, 镧就水解, 在硅烷膜的间隙或裂缝处生成 $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$ 再自聚成一定大小固体颗粒沉积在硅烷膜表面和其空隙处, 形成稀土转化膜, 这层膜是道物理屏障可以抑制腐蚀反应中电荷转移, 从而抑制腐蚀反应发生^[2]. 由稀土转化膜和复合膜的 EDS 能谱图数据分析可以得出, 复合膜表面镧的摩尔百分数是稀土转化膜的近 4 倍, 说明硅烷预处理有利于稀土化合物沉积即硅烷与稀土化合物发生了良好的协同作用, 可能是 γ -APS 分子中的 $-\text{NH}_2$ 与稀土化合物发生了化学吸附, 在稀土钝化时, 这种化学吸附力促使大量稀土化合物快速沉积在硅烷膜表面和其间隙处, 从而得到更厚的稀土转化膜, 使其抑制腐蚀能力增强. 由于这种吸附力使稀土化合物沉积在基体表面的速度快, 导致 $\text{La}(\text{OH})_3$ 自聚成粒径很小的颗粒时就被吸附沉积到基体表面, 由粒径小的稀土化合物颗粒沉积而成的稀土转化膜致密, 均匀, 这可以明显从原子力扫描图(图 2)看出, 单一稀土转化膜疏松, 组成膜的颗粒粒径远大于复合膜, 而复合膜致密, 均匀, 膜越致密对金属的保护能力就越强.

因此制备稀土转化膜一方面覆盖了金属剩余活性区, 减少腐蚀介质与基体金属接触的空隙, 同时再次在金属表面形

成保护屏障, 提高了试样耐腐蚀性能; 可从交流阻抗和盐雾试验结果看出, 复合膜的耐腐蚀性远高于单一硅烷和稀土转化膜.

4 结论

1. 硅烷稀土复合膜耐腐蚀性强, 远优于单一硅烷和稀土转化膜. 钝化工艺简单, 处理时间短具有较高的应用价值.
2. 硅烷稀土钝化的复合膜较单一稀土膜均匀、致密.
3. 经硅烷稀土钝化得到的复合膜主要由 N、O、Si、Fe、Zn、La 组成, γ -APS 预处理试样后有利于稀土转化膜沉积.

参考文献:

- [1] Arnott D R, Ryan N E, Hinton B R W, et al. Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy [J]. *Applications of Surface Science*, 1985, 22 - 23 (Part 1): 236.
- [2] Hinton B R W. Corrosion inhibition with rare earth metal salts [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1992, 180(1-2): 15.
- [3] Hinton B R W, Procter R P. The effect of strain-rate and cathodic potential on the tensile ductility of X-65 pipeline steel [J]. *Corrosion Science*, 1983, 23(2): 101.
- [4] Hinton B R W, Wilson L. The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride [J]. *Corrosion Science*, 1989, 29(8): 967.
- [5] Lu J, Wu H J, Kong G, et al. Growth and corrosion behavior of rare earth film on hot-dip galvanized steel [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(6): 1397.
- [6] Motte C, Maury N, Olivier M G, et al. Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(7): 2366.
- [7] 陈锦虹, 卢锦堂, 许乔瑜, 等. 镀锌层无铬钝化研究的进展 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2003, 15(05): 277.
- [8] 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(01): 59.
- [9] 张明宗, 管从胜, 王威强. 有机硅烷偶联剂在金属表面预处理中的应用 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13(02): 96.
- [10] Kobayashi Y, Fujiwara Y. Effect of SO_4^{2-} on the corrosion behavior of cerium-based conversion coatings on galvanized steel [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(20): 4236.