

# 镀锌层表面 KH-560 硅烷膜耐蚀性能研究

Study of the Corrosion Resistance of KH-560 Silane  
Film on Hot-dip Galvanized Steels

韩利华, 马庆国, 冯晓健, 康 举

(河北理工大学 化工与生物技术学院, 河北 唐山 063009)

HAN Li-hua, MA Qing-guo, FENG Xiao-jian, KANG Ju

(School of Chemical Engineering and Biotechnology,

Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, Hebei, China)

**摘要:** 利用正交实验研究了硅烷偶联剂在镀锌板上的钝化工艺, 采用 KH-560 对热镀锌板进行钝化处理。比较钝化膜与空白试样在 5% NaCl 溶液中的极化曲线、电化学交流阻抗谱, 并通过盐水浸泡实验进一步验证了硅烷膜的耐蚀性能。结果表明: 经硅烷钝化处理后的镀锌板, 其腐蚀电流密度下降, 极化电阻升高, 硅烷膜抑制了镀锌板的腐蚀过程, 其耐蚀性能优于空白试样, 接近铬酸盐钝化膜的耐蚀性。

**关键词:** 硅烷膜; 镀锌层; 铬酸盐; 耐蚀性能

**中图分类号:** TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2010)06-0045-05

**Abstract:** Orthogonal experiment was used to study the passivation process on galvanized steel with silane. A KH-560 silane passivating treatment process was studied on galvanized steel. The electrochemical behavior of KH-560 silane film on galvanized steel in 5% NaCl solution was evaluated by polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. And more by the NaCl immersion test validate the corrosion resistance of KH-560 silane film. Results showed that the corrosion current density decreases and the polarization resistance increases after KH-560 passivation. KH-560 silane film inhibits the corrosion rate of the galvanized steel. After KH-560 passivating treatment, the corrosion resistance of the conversion coating was better than that of without passive films, and almost as well as chromate coatings.

**Key words:** silane film; zinc coating; chromate; corrosion resistance

为提高镀锌层的耐蚀性和抗白锈能力, 通常对其进行钝化处理。目前铬酸盐钝化是金属的主要钝化工艺, 但钝化液中含有的六价铬致癌且有剧毒性, 钝化处理过程中产生的气雾及生产中的废水对生物体及环境都有严重危害。所以急需开发低毒或无毒的铬酸盐替代品来降低六价铬的危害<sup>[1]</sup>。“绿色”有机硅烷技术应运而生并有望替代传统的铬酸盐处理技术<sup>[2]</sup>。

硅烷偶联剂因其独特的结构和性能, 能够明显改善金属-无机、有机相的界面黏结性能而成为金属表面预处理领域的新技术<sup>[3]</sup>。一般用  $(YR)_nSiX_{4-n}$  表示 ( $n=1, 2$ ), 式中 YR 为非水解有机基团, 与有机物中的树脂、橡胶等产物有良好的结合; X 为可水解基团, 在水中水解为硅醇  $Si-OH$ , 硅醇羟基在金属基体表面形成氢键, 进一步脱水与金属基体形成  $-Si-O-M$  共价键, 并在其表面形成覆膜, 提高与无机材料的亲和性<sup>[4]</sup>。同时, 硅醇分子间又可相互缩合为  $Si-O-Si$  链, 聚合形

成网状结构的膜覆盖在基材表面<sup>[5]</sup>。这层膜易与外涂层相容, 具有很好的抗蚀能力, 因此硅烷偶联剂在防腐涂层金属预处理中的作用逐渐引起人们的关注<sup>[6, 7]</sup>。

KH-560 作为无机填料表面处理剂, 在提高无机填料、底板和树脂的黏合力, 提高复合材料的机械强度、电气性能等方面得到了广泛应用<sup>[8]</sup>, 硅烷偶联剂用于铝、镁合金表面预处理的研究报道较多, 而用于镀锌层上的文献报道较少<sup>[9, 10]</sup>, 且耐蚀性能的研究及机理的分析更处于研究阶段。本实验选用一种无色透明的  $\gamma$ -(2, 3-环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷 (KH-560), 在镀锌层表面进行钝化处理, 通过电化学实验和盐水浸泡实验对该硅烷膜的耐蚀性进行了初步研究。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

50mm × 25mm × 2mm 的热镀锌钢板, 试剂为  $\gamma$ -

(2, 3-环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷 (KH-560), 乙醇 (质量分数 95%), 甲醇, 乙酸 (质量分数 36%), 氯化钠溶液 (质量分数 5%), 去离子水。KH-560 的分子量为 234.6, 密度 (25℃) 1.069g/cm<sup>3</sup>, 化学结构式为:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$$

1.2 硅烷溶液的制备

在 85~ 90mL 去离子水中加入 10~ 15mL 的甲醇, 置于磁力搅拌器中搅拌均匀, 搅拌温度为 40℃, 滴加 36% 乙酸调整 pH 值为 3 左右, 缓慢加入 4~ 6mL KH-560, 继续搅拌水解 1~ 2h, 直到溶液变透明、均匀为止。然后室温静置水解 20h。

1.3 硅烷膜的制备

将镀锌片于室温下放入一定体积的 95% 乙醇中浸泡一段时间后取出, 在空气中自然蒸发干燥。然后将试样浸到已水解好的硅烷溶液中 90~ 120s, 并将试样上剩余的液体用压缩空气吹掉, 后置于干燥箱中 130℃ 条件下干燥 45~ 60min, 空气中自然冷却。

1.4 铬酸盐钝化膜的制备

作为对比实验的铬酸盐钝化工艺为: 配制含 CrO<sub>3</sub> (15g/L), SiO<sub>2</sub> (5g/L) 的钝化液 250mL, 并用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 调 pH 值为 2~ 3, 钝化温度为 40℃, 镀锌片浸在钝化液中 30~ 90s 后, 置于干燥箱中 60℃ 条件下干燥 30~ 50min, 空气中自然冷却。

1.5 钝化膜耐蚀性能测试

1.5.1 极化曲线及交流阻抗测试

采用 IM 6e 电化学工作站, 对所得的硅烷钝化膜试样、铬酸盐钝化试样和空白试样进行极化曲线测试和交流阻抗测试。测试溶液均为 5% NaCl 溶液, 温度为室温, 工作电极用改性丙烯酸酯封装, 测定暴露面积为 1cm<sup>2</sup>, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂电极。试样测量前, 均在溶液中稳定 5min。极化曲线测试动电位扫描速度为 1mV/s; 测试交流阻抗时, 试样的工作电位保持在自腐蚀电位处, 扫描频率范围 100kHz~ 0.1Hz。

1.5.2 盐水浸泡实验

参照 GB10124—88 均匀腐蚀全浸实验方法的标准要求进行实验。将钝化试片及空白样浸泡在 5% NaCl 溶液中, 以至少 3 片为一组, 温度为室温, 每 24h 观察一次, 以溶液的浑浊程度和试片腐蚀程度为标准进行比较, 实验周期为 7 天。试片称重前除去腐蚀产物, 用蒸馏水洗净, 然后在 50℃ 条件下烘干 30min。按试片在腐蚀过程中的质量变化计算腐蚀速率。

2 结果与讨论

2.1 硅烷溶液的工艺条件确定

固定成膜工艺条件: 干燥温度为 100℃, 水解时间为 24h, 钝化时间为 60s, 干燥时间为 30min, 考核 pH 值、水与甲醇体积比  $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 、KH-560 的用量、水解温度对配置硅烷溶液的影响, 采取四因素四水平实验, 选择 L<sub>16</sub>(4<sup>4</sup>) 正交表, 见表 1。根据正交实验中的各个水平下的硫酸铜点滴平均变黑时间来确定各因素的较佳水平, 实验结果见表 2。正交实验中的 3 号、15 号实验结果较好, 点滴初始变黑时间超过 40s。由各因素均值比较可得出较佳因素水平组合为 A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>, 即较佳的配制硅烷溶液的工艺条件为:  $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 85: 15$ ,  $V_{\text{KH-560}} = 5\text{mL}$ , pH = 3, 搅拌水解温度为 40℃。按此工艺条件制备硅烷溶液。

表 1 L<sub>16</sub>(4<sup>4</sup>) 水平因素表  
Table 1 Factor level table of L<sub>16</sub>(4<sup>4</sup>)

Level	pH value	$V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$V_{\text{KH-560}}(C)/\text{mL}$	Hydrolyze temperature(D)/℃
	(A)	(B)		
1	3	65: 35	1	30
2	4	75: 25	3	35
3	5	85: 15	5	40
4	6	95: 5	7	45

表 2 正交实验结果  
Table 2 Results of orthogonal experiment

Experiment No	A	B	Blank	C	D	Time of initial turning black/s
1	1	1	1	1	1	28
2	1	2	2	2	2	20
3	1	3	3	3	3	49
4	1	4	4	4	4	31
5	2	1	2	3	4	39
6	2	2	1	4	3	25
7	2	3	4	1	2	27
8	2	4	3	2	1	36
9	3	1	3	4	2	21
10	3	2	4	3	1	16
11	3	3	1	2	4	13
12	3	4	2	1	3	11
13	4	1	4	2	3	38
14	4	2	3	1	4	12
15	4	3	2	4	1	41
16	4	4	1	3	2	17
Mean value 1	32.00	31.50	20.75	19.50	30.25	
Mean value 2	31.75	18.25	27.75	26.75	21.25	
Mean value 3	15.25	32.50	29.50	30.25	30.75	
Mean value 4	27.00	23.75	28.00	29.50	23.75	
R <sub>j</sub>	16.75	14.25	8.75	10.75	9.50	

2.2 硅烷膜的制备

在上述适宜的硅烷溶液配置条件下,对成膜参数进行四因素三水平实验设计,选用  $L_9(3^4)$  正交表,见表 3,实验结果见表 4。正交实验中的 2 号、8 号实验结果较好,点滴初始变黑时间超过 50s。由各因素均值比较可得出较佳因素水平组合为  $A_3B_2C_2D_3$ ,即在配制硅烷溶液的最佳条件下,较佳的硅烷成膜工艺条件为:干燥温度为 130℃,水解时间为 24h,钝化时间为 90s,干燥时间为 45min。按此工艺条件制备硅烷膜。

表 3  $L_9(3^4)$  水平因素表  
Table 3 Factor level table of  $L_9(3^4)$

Level	Drying temperature(A)/℃	Hydrolyze time(B)/h	Passivating time(C)/s	Drying time(D)/min
1	70	12	30	15
2	100	24	90	30
3	130	36	150	45

表 4 正交实验结果

Table 4 Results of orthogonal experiment

Experiment No	A	B	C	D	Time of initial turning black/s
1	1	1	1	1	29
2	1	2	2	2	59
3	1	3	3	3	33
4	2	1	2	3	38
5	2	2	3	1	42
6	2	3	1	2	37
7	3	1	3	2	32
8	3	2	1	3	64
9	3	3	2	1	35
Mean value 1	40.33	33.00	43.33	35.33	
Mean value 2	39.00	55.00	44.00	42.67	
Mean value 3	43.67	35.00	35.67	45.00	
$R_j$	4.67	22.00	8.33	9.67	

2.3 极化曲线测试结果分析

经过不同表面处理的镀锌层上硅烷膜、铬酸盐钝膜和纯锌层在 5 % NaCl 溶液中的电化学极化曲线见图 1。表 5 是从图 1 的极化曲线上得到的极化参数腐蚀电位和腐蚀电流,通过对比各个试样的腐蚀电位、腐蚀电流等就可以知道不同试样的耐蚀性。从图 1 可以看出,经过硅烷偶联剂 KH-560 钝化处理后的镀锌层自然腐蚀电位显著增大,曲线的阳极分枝和阴极分枝均向低电流方向移动,表明硅烷钝化膜对镀锌层的电化学腐蚀具有抑制作用<sup>[11]</sup>。由表 5 可见,空白试样的阳极极化电流随极化电位急剧增大,表明试样在 NaCl 溶液中腐蚀严重<sup>[12]</sup>。与空白试样相比,硅烷钝化后试样的自腐蚀电流密度降低,比空白试样的腐蚀电流减

小了一个数量级,接近低铬钝化试样的自腐蚀电流密度<sup>[13]</sup>。同时,硅烷钝化和铬酸盐钝化试样的腐蚀电位相对于空白试样分别正移,其中硅烷钝化试样的腐蚀电位达到了-0.897V,相对于空白试样的腐蚀电位正移了 0.094V,比铬酸盐钝化试样的腐蚀电位偏低 0.017V,这说明硅烷膜的存在抑制了镀锌层的腐蚀,耐蚀效果接近铬酸盐的水平。

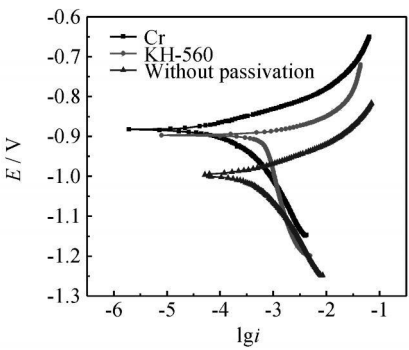


图 1 不同试样在 5% NaCl 溶液中的极化曲线  
Fig. 1 Polarization curves of different samples in 5% NaCl solution

表 5 不同试样在 5 % NaCl 溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流

Table 5 Corrosion potentials and current densities samples in 5% NaCl solution

Sequence No	Sample	lg i	$I_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	$E_{corr}/V$
1	Chromate passivation	-4.631	$2.339 \times 10^{-5}$	-0.8804
2	Silane passivation	-4.218	$6.053 \times 10^{-5}$	-0.8974
3	Blank	-3.513	$3.069 \times 10^{-4}$	-0.9911

2.4 阻抗结果分析

试样在 5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱图见图 2。与空白试样比较,硅烷钝化膜改变了镀锌层在溶液中的阻抗谱特征,在低频区,硅烷钝化膜的容抗弧比空白试样有所增加,极化电阻增大,但在高频区略低于空

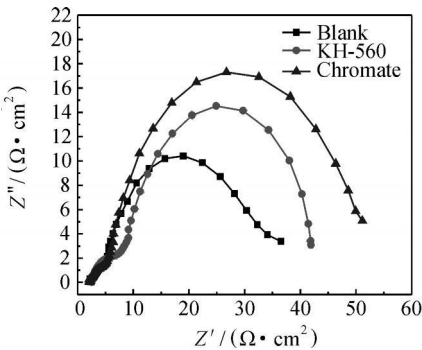


图 2 不同试样在 5% NaCl 溶液中的电化学交流阻抗曲线  
Fig. 2 Electrochemical impedance spectroscopy of different samples in 5% NaCl solution

白试样;与铬酸盐钝化膜比较,极化电阻偏低,但两者具有相似的阻抗谱特征,且容抗弧大小接近,说明硅烷钝化膜的耐蚀性能接近铬酸盐钝化。

2.5 盐水浸泡实验结果分析

由表 6 看出,铬酸盐钝化膜经 7 天盐水浸泡后溶液仍为澄清,硅烷钝化膜的溶液稍有浑浊,而空白片的盐水溶液两天即变浑浊。现象表明铬酸盐钝化膜耐蚀性最好,硅烷钝化的效果已接近铬酸盐钝化水平。由表 7 看出,与钝化处理前比,硅烷钝化膜的腐蚀速率已接近铬酸盐钝化水平,它的腐蚀速率已下降到未钝化

试片的 36% 左右。两种结果分析一致。

表 6 5% NaCl 浸泡实验结果

Table 6 Results of 5% NaCl solution immersion test

Day	Blank	Chromate	KH-560
1	Clear	Clear	Clear
2	Slight opacity	Clear	Clear
3	Slight opacity	Clear	Clear
4	Opacity	Clear	Clear
5	Opacity	Clear	Clear
6	Opacity	Clear	Clear
7	Opacity	Clear	Slight opacity

表 7 5%NaCl 浸泡失重分析

Table 7 Corrosion data of dipping in 5% NaCl solution

Sample	Mass before dipping/ g	Mass after dipping/ g	Mass loss/ g	Corrosion rate/( g • m <sup>-2</sup> • h <sup>-1</sup> )
Blank	20.5844	20.5680	0.0164	3.49 × 10 <sup>-2</sup>
Chromate passivation	20.6625	20.6574	0.0051	1.08 × 10 <sup>-2</sup>
Silane passivation	20.1772	20.1711	0.0061	1.30 × 10 <sup>-2</sup>

2.6 钝化膜表面分析

图 3(a),(b) 分别为硅烷膜和铬酸盐钝化膜表面放大的 SEM 图片。由图 3(a) 可看出硅烷膜层表面为白色,膜层连续完整,表面少量白色絮状部分可能为硅烷偶联剂缩合成的大分子吸附在了膜层的表面,该钝

化膜耐蚀性较好。由图 3(b) 可看出,铬酸盐钝化膜试片表面明显变得平整光滑,粗糙度降低,表面没有白锈生成,耐蚀性大大提高。对比两种钝化膜,膜层都完整致密,钝化膜表面状况接近,都能对镀锌层起到很好的保护作用。

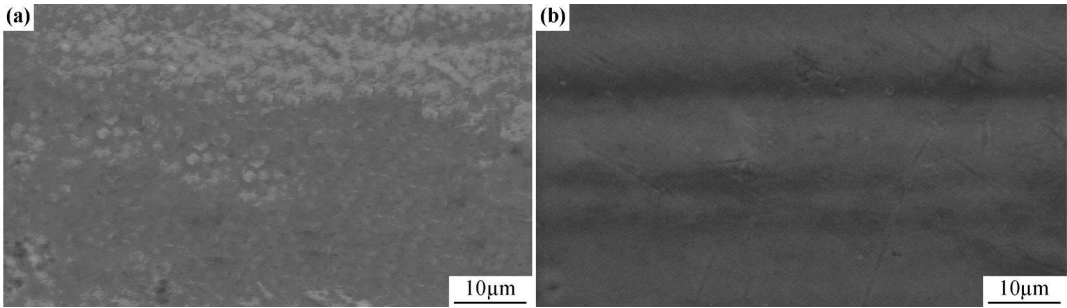


图 3 硅烷及铬酸盐钝化膜的 SEM 照片

(a) 硅烷膜; (b) 铬酸盐钝化膜

Fig. 3 SEM photos of silane films and chromate films

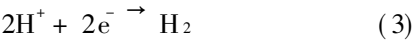
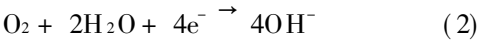
(a) silane film; (b) chromate passivation film

3 硅烷膜耐蚀机理分析

镀锌层在 5% NaCl 溶液中的腐蚀过程包括阳极区锌的溶解反应:



在阴极区发生 O<sub>2</sub>, H<sup>+</sup> 等去极化剂的还原:



只要以上两种反应之一或同时被抑制,腐蚀就会被有效地控制。镀锌试样浸入硅烷溶液后,首先硅醇羟基 Si—OH 在金属基体表面形成氢键,之后进一步脱水与锌表面形成 Si—O—Zn 共价键,并在其表面形成覆膜,阻碍了 O<sub>2</sub> 和电子在溶液和锌界面之间的扩散和迁移,降低了腐蚀速率。过量的硅烷水解产物硅醇分子间又可相互缩合,通过 Si—O—Si 键交联形成网状<sup>[4]</sup>,处在膜层最外面,成了物理屏障,覆盖了剩余

的反应活性区,使镀锌层耐蚀性能明显提高。

4 结论

(1) 硅烷偶联剂 KH-560 处理后的钝化膜在 5% NaCl 溶液中的电化极化曲线表明: KH-560 能影响镀锌层的电极反应过程,自腐蚀电流密度降低,提高镀锌层的耐腐蚀能力。由阻抗谱分析知,其极化电阻比空白试样有所增大,耐蚀性能接近铬酸盐钝化试样。

(2) 盐水浸泡实验结果及钝化膜表面分析表明: KH-560 钝化的水平已接近铬酸盐钝化,腐蚀速率已下降到未钝化试片的 36%。

参考文献

[1] 王双红,刘常升,单凤君. 镀锌板的有机硅烷钝化技术及其研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(1): 35- 37.

[2] DIKINIS V, NIAURA G, REZAITE V. Formation of conversion silicate films on Zn and their properties [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2007, 85(2): 87- 93.

[3] ARAMAKIK R. Preparation of chromate free, self healing polymer films containing sodium silicate on zinc pre treated in a cerium ( III) nitrate solution for preventing zinc corrosion at scratches in 0.5M NaCl[J]. Corrosion Science, 2002, (44): 1375- 1389.

[4] 高红云,张招贵. 硅烷偶联剂的偶联机理及研究现状[J]. 江西化工, 2003, (2): 30- 33.

[5] ZHU D Q, VAN O W J. Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[ triethoxysilylpropyl] tetrasulfide and bis-[ trimethoxysilylpropyl] amine [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 1113- 1125.

[6] MONTEMOR M F, TRABELSI W. Modification of bis silane solutions with rare earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates[ J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 57: 67- 77.

[7] MONTEMOR M F, FERREIRA M G S. Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of galvanised steel substrates[ J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 10: 56- 64.

[8] 李振中,温变英,谭英杰. PP/ SiO<sub>2</sub>纳米粒子复合材料中偶联剂用量的确定[ J]. 华北工学院学报, 2001, 22 (2): 95- 97.

[9] 王雪明,李爱菊,李国丽,等. 金属表面制备 KH-560 硅烷膜涂层的工艺研究[ J]. 中国表面工程, 2004, (6): 27- 31.

[10] 王雪明,李爱菊,李国丽,等. 金属表面 KH-560 硅烷膜的粘结性能研究[ J]. 机械工程材料, 2005, 29(11): 8- 10.

[11] 吴海江,卢锦堂,陈锦虹. 热镀锌钢表面硅烷膜耐蚀性能的初步研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(1): 14- 17.

[12] 廖秀娟. 镀锌板的稀土钝化工艺的研究[ D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008. 40- 44.

[13] 吴海江,卢锦堂,孔纲. 热镀锌钢表面钼盐与硅烷处理后的耐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(7): 353- 356.

[14] CABRAL A M, DUARTE R G. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre treated with different silane solutions composition of the films formed[ J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 54: 322- 323.

收稿日期: 2009-11-20; 修订日期: 2010-03-15

作者简介: 韩利华(1972—),男,博士,副教授,研究方向为电化学保护及缓蚀剂的研制,联系地址:唐山市新华西道 46 号,河北理工大学教务处(063009),E-mail: tshlh@ heut. edu. cn

(上接第 44 页)

参考文献

[1] JFE Steel Corporation. Production and application of grade X80 line pipe[ A]. The International Symposium Proceedings on X80 Steel Grade Pipelines [ C ]. Beijing: Department of Science & Technology, China National Petroleum Corporation, 2004. 300- 305.

[2] GLOVER A. Research and application of X100 and X120[ A]. The International Symposium Proceedings on X80 Steel Grade Pipelines[ C]. Beijing: Department of Science & Technology, China National Petroleum Corporation, 2004. 164- 165.

[3] KNAUF G. Pipeline safety full scale behavior of high strength steels[ A]. The International Symposium Proceedings on X80 Steel Grade Pipelines [ C ]. Beijing: Department of Science & Technology, China National Petroleum Corporation, 2004. 237- 238.

[4] API SPECIFICATION 5L, Forty-Third Edition- 2004, Specification for line pipe[ S].

[5] ASTM A 370-07a 2007, Standard test methods and definitions for mechanical testing of steel products[ S].

[6] 熊庆人,霍春勇,申善颖. 拉伸试样弯曲度对屈服强度测试值的影响[ J]. 理化检验—物理分册, 1998, 1: 16- 17.

[7] 高惠临. 管线钢组织性能焊接行为[ M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1995.

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目(2007-05Z-01-01)

收稿日期: 2009-02-16; 修订日期: 2009-11-09

作者简介: 熊庆人(1969—),女,高级工程师,西安交通大学博士研究生,从事管线钢与管线管领域的试验研究工作,联系地址: 陕西西安电子二路 32 号,管材研究所(710065),E-mail: xiongqr@ tgrc. org