

镀锌层表面有机复合铬酸盐防腐膜^①

卢燕平 屈祖玉

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系, 北京 100083)

任玉苓

(宝山钢铁公司, 上海 201900)

摘 要 研究了一种有机复合铬酸盐膜 (KD-PC), 其耐蚀性优于国产有机复合膜 (BG-UF)。这种新的复合膜是以电镀锌钢板为基板, 由内外两层构成, 内层为 $\text{CrO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 系钝化膜, 外层为含 Cr^{IV} , Cr^{III} 和 SiO_2 的有机树脂涂膜。该复合膜不仅能有效地阻挡 H_2O , O_2 和 Cl^- 对镀锌层的腐蚀, 而且还能起到良好的缓冲作用。

关键词 有机复合膜 铬化物 镀锌层 防腐

中图法分类号 TQ153. 2

近十年来, 汽车、电子和家用电器制造业的发展, 促使材料科学正朝着微型化、薄膜化、集成化、多功能化的方向发展。沿用已久的电镀锌钢板已经不能满足厂商对其表面高耐蚀性、高装饰性、耐指纹性、耐黑变性及优良的自润滑性和涂装性等多功能要求。针对用户的高性能和多样化需求, 日本利用铬酸盐钝化膜和有机膜的协同效应, 首先成功开发出 1~ 3 μm 厚的有机复合膜钢板^[1], 并得到了广泛应用。由于这种产品的优异性能及随之产生的高附加值, 欧美厂家近年也开始投入生产^[2]。我国目前正处于起步阶段, 产品的质量和品种与国际先进水平还存在着较大差距, 迫切需要加快对产品结构的优化和升级, 大力发展和利用有机复合膜钢板。因此, 本文研究电镀锌层表面专用的有机复合膜铬酸盐膜的耐蚀性及膜层的组成、结构和防护机理。

1 实验方法

1. 1 试样制备

本文所研究的有机复合铬酸盐膜 (KD-PC), 是先将尺寸为 $70\text{ mm} \times 35\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$ 的电镀锌 (20 g/m^2) 钢板试样浸入含 CrO_3

5 g/L, H_3PO_4 25 g/L 及 SiO_2 5 g/L 的溶液中钝化, 取出干燥后再涂覆一层含 CrO_3 1. 3 g/L 和 SiO_2 14. 7 g/L 的水溶性树脂涂料; 之后, 于 140 $^\circ\text{C}$ 干燥固化。试验对比试样为国产有机复合膜 (电解铬酸盐钝化/含 SiO_2 水溶性树脂涂料) 钢板 (BG-UF)。

1. 2 膜层质量检测

用 MIKROTEST 自动型测厚仪测量膜的厚度, 以 5 个测量点的平均值表示。

用 Cambridge S360 型扫描电镜观察试样表面形貌, 并采用 EDX 对膜层元素成分进行测量。

用 Philips APD-10 型 X 射线衍射仪确定膜层的组成。

用 MICROLAB MK 2 型 X 射线光电子能谱仪分析膜层中铬元素的价态及相对含量。

用 PZ26b 型直流数字电压表, 以饱和甘汞电极作为参比电极, 每隔 1 d 测量试样的稳定电位 E (vs SCE), 并绘制试样在室温 5% NaCl 溶液中的 $E-t$ 曲线。

用 YQ-250 型盐雾腐蚀箱, 参照 BG6458-86 标准对试样进行中性盐雾试验 (NSS), 并按 BG5944-86 标准中的方法, 以表面产生白锈面积率小于 10% 时的 NSS 时间来评价试

① 收稿日期: 1998-04-27; 修回日期: 1998-09-28 卢燕平, 男, 52 岁, 教授

样腐蚀结果。

参照 ISO R62 标准, 测量有机复合膜的吸水率。

2 实验结果与讨论

2.1 膜层的耐蚀性

2.1.1 $E-t$ 曲线

图 1 为 KD-PC 和 BG-UF 试样在室温 5% NaCl 溶液中的 $E-t$ 曲线。

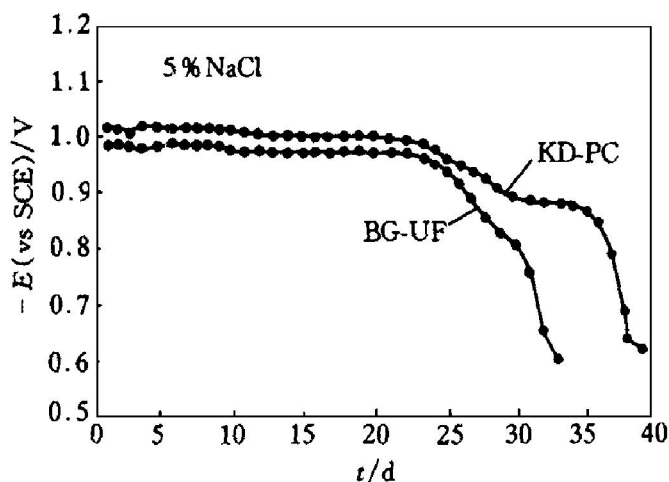


图 1 有机复合膜钢板的 $E-t$ 曲线

Fig. 1 $E-t$ curves of organic composite coated electrogalvanized steel sheet

从图 1 可以看到 KD-PC 和 BG-UF 试样的初始稳定电位分别为 -1.010 和 -0.980 V, 说明后者的热力学稳定性较高。随着腐蚀过程的进行, 它们的电位一直在 $-1.020 \sim -1.000$ V 范围内波动, 但其电位稳定区宽度不同。到第 25 天, BG-UF 试样电位开始向正方向移动, 到第 31 天, 表面出现红锈。而 KD-PC 试样电位到第 35 天才开始明显正移, 第 38 天表面发生红锈。由此可见, KD-PC 有机复合膜的抗蚀性能优于 BG-UF 膜, 其防蚀效果较好。

2.1.2 NSS 腐蚀结果

图 2 为 KD-PC 和 BG-UF 试样在 5% NaCl 中性盐雾试验过程中发生白锈的时效变化。

从图 2 中清楚地看到, NSS 时间为 12 h 时, KD-PC 和 BG-UF 试样均未出现白锈。到第 48 h, BG-UF 试样表面发生白锈, 其受蚀面

积率约 6%; KD-PC 试样到第 72 h 才发生白锈, 其受蚀面积率只有 7% 左右, 此时 BG-UF 试样的白锈面积率已达 29%。到第 86 h, KD-PC 和 BG-UF 试样的白锈面积率分别为 21% 和 42%。可见, KD-PC 膜的抗白锈能力比 BG-UF 强。同时, 从图 2 中各试样的白锈时效曲线的变化趋势也可以看出, KD-PC 试样的腐蚀速度比较缓慢, 说明其膜的防腐蚀性能比 BG-UF 好。上述试验结果与 $E-t$ 曲线中得到的耐腐蚀性规律完全一致。

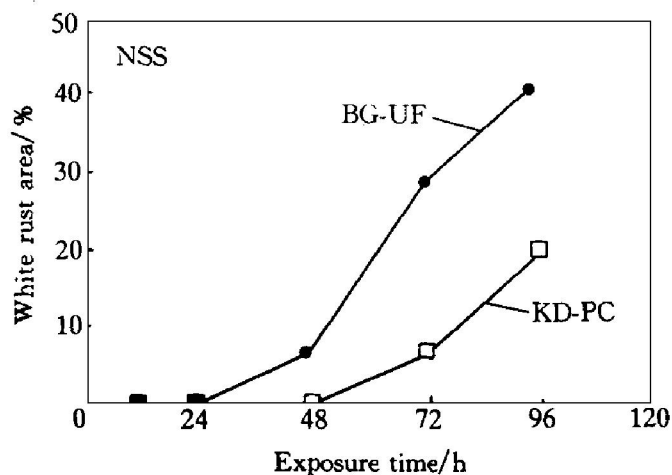


图 2 有机复合膜钢板白锈的时效曲线

Fig. 2 Variation of white rust area with NSS exposure time

2.2 膜层的组成与结构

KD-PC 膜的组成不同于 BG-UF 膜, 它是由邻近镀锌层的 $\text{CrO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 系钝化膜作内层 ($0.1 \sim 1.4 \mu\text{m}$)^[3], 含铬离子、胶态 SiO_2 粒子的水溶性树脂涂膜作外层 ($1.0 \sim 1.4 \mu\text{m}$) 构成, 各层的表面形貌如图 3 所示。膜层整体结构均匀、致密, 厚度 ($3.5 \sim 4.6 \mu\text{m}$) 与 BG-UF 膜 ($3.0 \sim 3.6 \mu\text{m}$) 相近。经 EDX 分析, 得到镀锌层表面膜中各组成元素的质量分数为: Zn 73.3%, P 3.6%, Si 18.1%, Cr 2.8%, 推测还含有 C 和 N, 只是 EDX 无法检测到它的存在。这种双层结构复合膜的设计目的, 是通过 $\text{CrO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 系钝化膜和含铬离子、 SiO_2 粒子的有机树脂涂膜的协同效应, 来提高电镀锌钢板的耐蚀性。

经 XRD 分析知^[4], KD-PC 膜由 CrO_3 ,

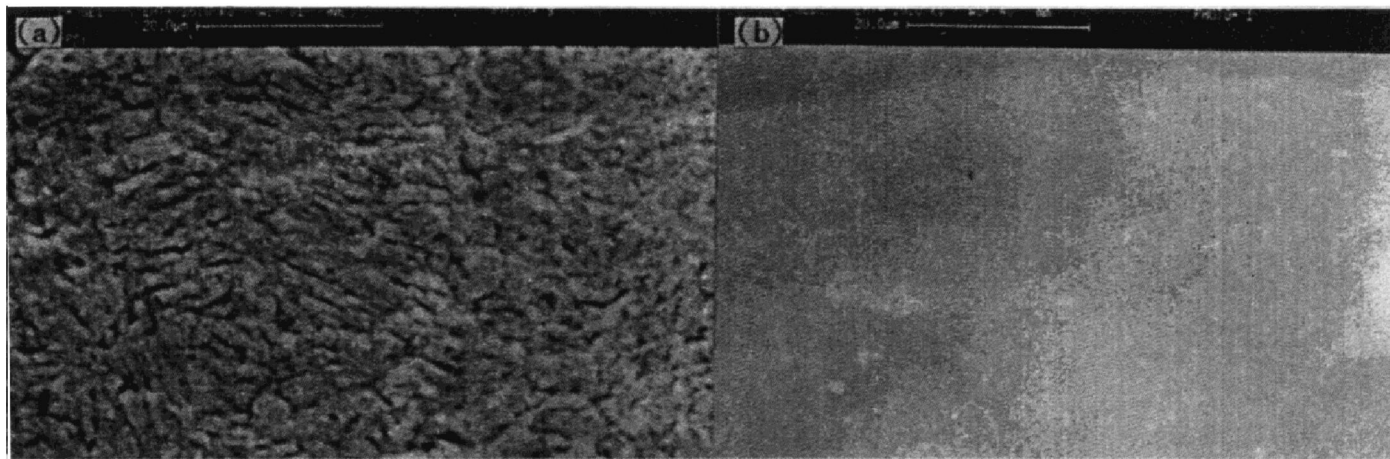


图3 KD-PC 有机复合膜的形貌

Fig. 3 Surface morphologies of KD-PC composite film

(a) —Passive film; (b) —Organic resin coat

Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrOOH , ZnCrO_4 , ZnSiO_3 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, CrPO_4 , SiO_2 和 $\text{R}-\text{OH}$ 等化合物组成。用高分辨 XPS 谱 (图 4) 还可检测到溅射 10 min 后 (溅射率 1 nm/min) 有机树脂膜中的 Cr 的结合能为 576.23 eV (a), 与 Cr_2O_3 中 $\text{Cr}_{2p_{3/2}}$ 的结合能 (576.6 eV) 或 CrOOH 中 $\text{Cr}_{2p_{3/2}}$ 的结合能 (576.7 eV) 相近, 表明膜表层的 Cr 以 Cr_2O_3 或 CrOOH 形式存在; 同时在 578.18 eV (b) 处出现新峰, 相当于 CrO_3 中 Cr 的结合能 (578.1 eV), 表明 Cr 还以 CrO_3 的形式存在。经计算, 膜表层中 Cr^{VI} 与 Cr^{III} 相对含量分别为

39.8% 和 60.2%, 这是由于部分 Cr^{VI} 与有机树脂中的羟基发生反应被还原为 3 价铬的缘故。

2.3 膜层的防护机理

从 KD-PC 膜层的组成和结构来看, 它的防护特性是基于膜中不同层次及不同组分对镀锌层的综合保护作用。

首先, 由于最外层的有机膜的基本成分是改性有机树脂涂料, 在涂膜的形成过程中, 涂料中异氰酸酯 ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) 除了与有机树脂组分的羟基反应生成氨酯加成物外, 还与氨酯加成物继续反应, 交联成网状结构的高聚合物。同时, 涂料中的部分 Cr^{VI} 和 SiO_2 胶粒也能与有机树脂组分的羟基发生交联反应, 使聚合物分子量进一步增大, 其膜的吸水率 (0.014%) 比 BG-UF (0.035%) 的还小。这种有机膜不仅可以成为隔离腐蚀性介质的坚固屏障, 而且还能阻止膜层中 Cr^{VI} 离子的溶出, 有利于维护钝化膜的自修复功能。

其次, 内层的铬酸盐钝化膜中的 Cr^{3+} 通过 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 或 CrOOH 的 OH 自身交联产生由 ($\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}$) 组成的三维无机大分子聚合体, 形成连续、致密的保护膜, 且氧在其表面的还原过电位较高, 从而抑制了阴极反应 $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$, 阻滞锌层的继续溶解。另外, 钝化膜中的硅粒子之间, 还可通过 $-\text{OH}$ 或 $-\text{O}-$ 键和 CrO_4^{2-} (Cr^{VI}), PO_4^{3-} 等

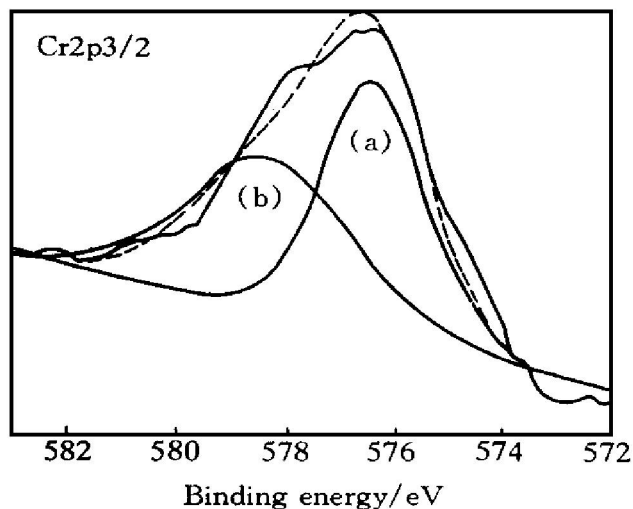


图4 KD-PC 膜表层中铬的高分辨率 XPS

Fig. 4 High resolution XPS spectra of Cr in KD-PC composite film

阴离子配位体进行配位交联,相互间发生化学结合,形成多核聚合物^[5]。这种交联溶胶式结构,不仅增强了镀锌层与环境介质间的隔离作用,而且减少了膜中水溶性 Cr^{VI} 离子的流失,提高了钝化膜的防蚀效果及防护寿命。同时,化学吸附或嵌入钝化膜中的 Cr^{VI} 化合物对于改善膜的耐蚀性也起到十分重要的作用。一方面,它作为阳极型缓蚀剂可以使钝化膜损伤部位重新修复,保持膜的再钝化能力^[6]。另一方面,均匀分布在钝化膜表层中的 CrO_4^{2-} (Cr^{VI}) 离子使膜具有较强的阳离子选择性,可以有效地阻挡侵蚀性 Cl^- 离子对膜层的穿透破坏作用,从而维持钝化膜的稳定性^[7]。还有,钝化膜表层中的 CrPO_4 是一种非极性化合物,具有减少膜表面极性力、提高膜耐水性的效果^[8]。

再次, KD-PC 膜的防蚀特性还突出表现在 SiO_2 粒子对镀锌层腐蚀的抑制作用^[9]: ① 它不仅能促进对镀锌层有缓蚀效果的碱式氯化锌 ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$) 的生成,而且通过其表面的硅烷醇基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 同 CrOOH 化合物的羟基结合,形成阻碍氧向锌层表面扩散的壁垒,使 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 难以转化为 ZnO , 从而抑制氧的还原反应,阻滞锌层的腐蚀溶解。② 它在腐蚀介质中溶解产生的 SiO_3^{2-} 离子同 Zn^{2+} 离子化合,形

成的不溶性产物 (ZnSiO_3) 膜对镀锌层还可以起到与沉淀膜型缓蚀剂相同的防护效果。

REFERENCES

- 1 Yamashita M. NKK Technical Report, 1991, (135): 17.
- 2 Muthen B. MPT, 1996, (3): 70.
- 3 Lu Yanping (卢燕平), Ren Yuling (任玉苓) and Wu Jixun (吴继勋). J USTB (北京科技大学学报), 1997, 19 (4): 355.
- 4 Ren Yuling (任玉苓). MS thesis. Beijing: USTB, 1996.
- 5 Arata S, Jun K and Takao O. Hyomen Gijutsu, 1995, 46 (3): 63.
- 6 Arata S, Tadashi S and Shigeo T. Zairyoto-Kankyo, 1992, 41 (4): 244.
- 7 Lin Changjian (林昌健), Mao Yu (茅禹) and Tian Zhaowu (田昭武). J Chin Soc Corros Protec (中国腐蚀与防护学报), 1992, 12 (3): 406.
- 8 Makoto N and Minoru Y. Tetsu-to-Hagane, 1991, 77 (3): 406.
- 9 Kubata T and Yamashita M. Tetsu-to-Hagane, 1995, 81 (1): 80.

ANTICORROSIVE ORGANIC-CHROMATE COMPOSITE FILM ON ZINC PLATE SURFACE

Lu Yanping, Qu Zuyu and Ren Yuling[†]

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China

[†] *Baoshan Iron and Steel Corporation, Shanghai 201900, P. R. China*

ABSTRACT An organic-chromate composite coated electrogalvanized steel sheet (KD-PC) was studied, whose corrosion resistance is higher than organic-silicate composite coated electrogalvanized steel sheet produced in BAOGANG of China. This new type of KD-PC coating consisted of two layers: the inner layer was a passive film formed from $\text{CrO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ systems, and the outer layer was an organic resin coat containing Cr^{VI} , Cr^{III} and SiO_2 . The result of corrosion test showed that KD-PC film acts as a barrier to control H_2O and Cl^- attack and has good inhibiting by compound formation.

Key words organic composite film chromic compound zinc plate corrosion resistance

(编辑 彭超群)