

文章编号: 1001-3849(2009)11-0006-05

提高电镀锌钢板耐指纹性的研究

霍胜娟^{1,2}, 李翔晔³, 黄胜标², 孙大林¹

(1. 复旦大学材料科学系, 上海 200433; 2. 宝钢股份有限公司冷轧厂, 上海 200941; 3. 上海帕卡瀚精有限公司, 上海 201802)

摘要: 电镀锌无铬耐指纹钢板在向高端家电用户推广过程中, 出现了耐指纹性较差的问题。针对影响耐指纹性的因素, 如干燥板温、涂料中树脂含量、树脂中 SiO_2 含量、添加剂的组成及含量进行优化, 找到可以明显提高耐指纹性的试剂组成, 同时确保膜层的其它性能, 如耐蚀性、耐黑变性、耐热性、耐碱性、耐溶剂性及涂装性等。

关键词: 电镀锌; 耐指纹钢板; 耐指纹性

中图分类号: TQ153.15 **文献标识码:** A

Study on Improving the Fingerprint Resistance of Electro-galvanized Sheet

HUO Sheng-juan², LI Xiang-ye³, HUANG Sheng-biao², SUN Da-lin¹

(1. Department of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. Baosteel Cold Rolling Mill, Shanghai 200941, China; 3. Shanghai Parkerizing Co., Ltd. Shanghai 201802, China)

Abstract: The fingerprint resistance of the chromium-free electro-galvanizing fingerprint resistant sheet was found to be not satisfactory when the product was used in the advanced home electrical appliance. The experiments show that the main influential factors are the drying temperature of the process, the resin concentration in the paint, the silica content in the resin, the composition of additives. An optimized technology of the composition and process parameters was found for improving the fingerprint resistance, and at the same time the other characteristics of the membrane, such as corrosion resistance, heat resistance, black tarnished defect resistance, alkaline resistance, solvent resistance, coating performance etc., were kept good enough.

Keywords: electro-galvanizing; fingerprint resistant sheet; fingerprint resistance

引言

耐指纹钢板是电镀锌(或热镀锌)钢板表面涂覆导电性的含 SiO_2 的有机复合树脂膜($\delta=1\sim3\mu\text{m}$)

的高附加值产品。而电镀锌耐指纹钢板以其优良的耐指纹性、耐蚀性和导电性, 并以其成本低、加工工序简化和易涂装等优点受到青睐, 并广泛使用在电脑、影视和音响等电子设备中^[1]。

收稿日期: 2009-04-02 修回日期: 2009-05-04

作者简介: 霍胜娟(1980-)女, 河南鹤壁人, 复旦大学材料科学系教师, 博士。

某单位 2030 电镀锌机组 (以下简称 2030 EGL) 自从 1992 年开始生产第一卷电镀锌耐指纹钢板以来, 经历了从有铬电镀锌耐指纹产品到绿色环保型无铬耐指纹产品的四个标志性发展阶段^[1,2], 产品的表面质量、成分和性能等指标均控制稳定, 耐指纹涂料的制备工艺研究工作也日益趋于成熟。随着市场的扩大, 用户对电镀锌耐指纹产品的耐蚀性、耐指纹性、耐热性、耐黑变性、涂装性、附着性、导电性及耐溶剂性等性能指标也提出了较高的要求。原来使用的涂料 T9I 的性能特别是耐指纹性还不能满足部分用户的需求。

目前, 2030 EGL 生产的电镀锌耐指纹钢板的工艺为: 在电镀锌后增加了耐指纹涂料的涂覆、烘烤及干燥三道工序, 利用循环热空气进行烘烤, 板温 (以下简称 PMT) 控制为 120℃, 然后进行空气冷却、水冷及干燥。

涂料成分对膜层 (耐指纹涂料烘干后的膜) 的性能影响很大^[3-5]。树脂是膜层的粘结骨架材料, SiO_2 作为无 C 耐指纹涂料中的主要成分, 影响树脂在溶液中的稳定性、成膜及成膜后的性能。一些添加剂可以改善膜的性能。影响耐指纹性能的因素有干燥板温、涂料中树脂含量、树脂中 SiO_2 含量、添加剂的组成及含量。本文对以上影响因素进行优化, 在确保 T9I 其他性能基础上, 找到可以明显提高耐指纹性的涂料组成, 进一步提高电镀锌耐指纹钢板的市场竞争力。

1 实验部分

1.1 实验样品制作

实验室研究所用的新鲜的电镀锌 (基板 $\delta=0.8$ mm) 钢板由冷轧厂 2030 EGL 机组提供。对试样用脱脂剂喷洗 5 s, 水喷洗 10 s, 干燥后涂覆涂料, 控制 PMT 干燥, 水冷 5 s 备用。

1.2 性能评价

1.2.1 膜层面质量 (ρ_A)

采用 X 射线荧光光谱法测定膜层中 SiO_2 的质量分数并换算成 ρ_A 。

1.2.2 耐指纹性

耐指纹性是指钢板经人手接触后, 不留下指纹痕迹。一般是以凡士林作为汗液模拟介质, 采用 5 滴人工汗滴在试样的不同位置, 然后再将试样放置在 65℃ 相对湿度为 95% 环境中保持 48 h 对外观

变化进行判定: ○ 为无变化或稍有变色; △ 为变色明显; × 为发生锈蚀。

1.2.3 耐碱性

用 c 为 1 mol/L NaOH 溶液滴在试样表面 1 min 或涂帕卡脱脂剂 2 min 以后, 用肉眼观察膜层外观并进行 5 级评判 (优为 5 级, > 3 级合格)。

1.2.4 耐溶剂性

使用沾有丁酮和乙醇溶剂的棉纱棒 (棉纱棒的 ϕ 约为 10 mm), 以 5 N 的压力反复擦拭试样表面, 来回摩擦 10 次, 每次 $l=50$ mm。按下述评判标准进行目视评价: 5 级为膜层表面无任何损伤; 4 级为膜层正面观察表面无损伤, 侧光下膜层轻微损伤; 3 级为膜层正面可见轻度损伤; 2 级为膜层损伤严重, 但未暴露基板; 1 级为膜层完全脱落。

1.2.5 耐蚀性

在对样板的平面部、8 mm 杯突部及 X-Cut (划 X) 部脱脂后 (2% 帕卡脱脂剂 CL-N354 S 脱脂时间为 2 min) 进行盐雾试验 (SST) 96 h 以白锈发生率 (%) 评判耐蚀性。

1.2.6 耐热性

对样板在 θ 为 200℃ 进行一次和二次加热 20 min 前后测得色差 ΔL^* 及 ΔE^* 用来反映不同涂料处理的样板的耐热性能。 ΔE^* 的计算公式如下:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

其中 L_1 , a_1 及 b_1 为样板在 200℃ 加热 20 min 前测得的明度、红色和绿色的饱和度及蓝色和黄色的饱和度; L_2 , a_2 及 b_2 为样板在一次和二次加热后测得的明度、红色和绿色的饱和度及蓝色和黄色的饱和度。

1.2.7 耐黑变性

黑变性是指在高热高湿环境中耐指纹钢板表面产生的影响使其表面装饰性的颜色变黑的现象。对耐指纹钢板表面黑变缺陷的深入研究认为: 黑变是有机膜 (耐指纹涂料膜) 下的镀锌层溶解于有机膜产生的光干涉作用所致^[6]。实验室模拟黑变加速试验, 敞开于 $\theta=70^\circ\text{C}$, 相对湿度为 80%, 暴露 120 h 后根据测得的数据计算出 ΔE 采用目视的方法进行评定。(5 级为优, > 3 级为合格)。

1.2.8 涂装性

电镀锌耐指纹产品在加工成型后表面可能进行喷漆处理, 应该更为关注耐指纹膜的涂装性。模拟

试验使用氨基醇酸系涂料, 试样用清水清洗并干燥, 或表面用酒精擦拭后, 涂敷一层 $\delta=20\sim30\mu\text{m}$ 涂料, 经 140°C , 30 min 烘烤后, 进行涂装性的评价; 评价方法为: 划格 + 5 mm 杯突后, 再用胶带剥离, 根据胶带上残余涂料多少评价涂装性好坏。

2 结果与讨论

2.1 影响涂料性能的参数

2.1.1 膜层面质量对涂料性能的影响

表 1 中分别列出了不同 ρ_A 及不同处理板温时制备的样板性能评价的变化趋势。其中的耐溶剂性及耐碱性都是以 5 级为评价标准的, 5~1 级代表性能从优到差。从表中可以看到, 整体涂料的耐指纹性较差, 试样表面发生锈蚀, 增加膜层面质量对其无影响。提高 PMT 能在一定程度上提高了耐指纹性, 但 PMT 增至 150°C 时仍会发生锈蚀, 无法将耐指纹性提升至需求水平。

表 1 膜层面质量及板温对涂料性能的影响

$\rho_A /$ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	PMT/ $^{\circ}\text{C}$	耐指 纹性	ΔE	耐溶 剂性	耐碱 性	白锈发 生率 /%
1.1 (标准)	120	×	1.1	4.5	5	0~3
1.4		×	1.8	3.5	5	0
1.6		×	1.9	3.0	5	0
1.1	80	×	2.7	2.0	2	0~3
	150	$\triangle \sim \times$	0.8	5.0	5	0~3

同时看出, 膜层面质量较高时不利于耐热性能及耐溶剂性的改善; PMT 升高对耐热性和耐溶剂性有益。膜层面质量的提高对耐碱性无影响, 但低

PMT 下耐碱性较差。膜层面质量及 PMT 对涂料的耐蚀性影响较小, 性能均良好。

以上实验结果显示, 对于现行的 T9H 涂料, 改变处理条件不能使耐指纹性满足要求, 需要对 T9H 涂料组成的影响进行分析。

2.1.2 树脂及添加剂对涂料性能的影响

提高耐指纹涂料的耐指纹性, 就是优化涂料主要组成部分。 SiO_2 是耐指纹涂料中的关键填料物质, 它赋予膜层耐蚀及耐指纹等性能, SiO_2 的粒径及在涂料中的含量对膜层的性能影响很大。现行树脂中选用 $\text{SiO}_2 d=2\sim10\text{ nm}$ 时的颗粒性能较好, 这可能是因为粒径小的 SiO_2 颗粒在膜层中有更高的堆积密度, 而且纳米颗粒越小, 其表面活性越高, 与膜中其它成膜物质有更好的结合强度。成分调整 SiO_2 和 II (见表 2) 即是对粒径在选用范围内进行略微改变。

丙烯酸类树脂的综合性能优于其他种类的水溶性树脂, 在含有酸和金属离子环境中的稳定性好, 常选用这类树脂为耐指纹涂料的粘结骨架材料。现行树脂 w 在 $30\%\sim50\%$ 之间, 试验中对树脂的质量分数在该范围内微量调多。添加剂也是耐指纹涂料的一个重要部分, 由于人体汗液指纹中含有少量的磷酸和乳酸, 为了减少接触钢板后形成的锈蚀, 在涂料中尝试添加了不同的添加剂 A、B 和 C 主要成分是防锈剂, 采用不同金属离子的有机金属化合物, 占涂料成分的 $1\%\sim3\%$ 。

表 2 给出了树脂含量及种类、 SiO_2 添加组成的优化、以及添加剂种类对 T9H 涂料各种性能的影响。

表 2 树脂含量、 SiO_2 组成及添加剂种类对涂料性能的影响

树脂含量	SO ₂ 组成	添加剂	耐指纹性	ΔE	耐溶剂性	耐碱性	白锈发生率 %
现行	现行	无	×	1.1	4.5	5	0~3
多			×	0.9	4.5	5	0~3
	I		×~△	1.2	5.0	5	0~3
	II		×~△	1.1	5.0	5	0~3
		A	×~△	0.8	5.0	5	3~5
		B	×	1.2	5.0	5	0
		C	0	1.9	3.0	3	0

对 T9H 涂料的优化及各性能的评价结果如下:

1) 比较表 2 的第 1 行和第 2 行可以看出, 在固

定 SiO_2 成分及不使用添加剂的情况下, 涂料中树脂含量的增加对耐指纹性的提高无影响, 仍会出现较

多的锈蚀;对其他性能如耐热性、耐溶剂性及耐碱性影响不大,基本达到要求。

2)从第 2~4行看出其他条件不变的情况下,调整 SO_2 成分(使用了现行、I、II)的影响,组成为I和II时耐指纹性均比使用现行有所提高。耐热性、耐溶剂性、耐碱性及耐蚀性均能合格。

3)从第 4~7行看出在使用II的情况下,添加剂种类的影响,添加 A特别是 C可以明显提高耐指纹性。但是,添加 A使耐蚀性变差,而添加 C则降低了耐溶剂性和耐碱性,添加 A的耐蚀性相对较差,但也合乎标准。

通过以上实验,可以得到提高耐指纹性的改良方案:分别采用I和II的 SO_2 组成,对添加剂 C用

量进行优化,在提高耐指纹性的情况下,其他性能如耐碱性、耐溶剂性、耐热性、耐黑变性、耐蚀性及涂装性均保持良好。

2 2 不同涂料及处理条件性能比较

2 2 1耐指纹、耐碱性及耐溶剂性能比较

表 3列出了 SO_2 成分,添加剂使用量及处理板温对涂料耐指纹性、耐碱性和耐溶剂性的影响。序号中的 A1-1、A1-2、A1-3是指在 SO_2 组成I的基础上,添加剂 C的使用量分别为少、中及多的涂料配方;而 B1-1、B1-2分别是指在 SO_2 组成II的基础上,添加剂 C的使用量分别为少、多的涂料配方;X6V-80、X6V-120、X6V-150分别代表了处理板温为 80、120及 150℃时的现行 T9H涂料。

表 3 SO_2 成分、添加剂用量及板温对涂料性能的影响

序号	PMT/℃	$\rho_A /$ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	耐碱性		耐指纹性	耐溶剂性	
			1 mol/L NaOH 60 s	CL-N364S 2 min	65℃, 相对湿度 95%, 48 h	丁酮	$w(\text{乙醇})$ 为 80%
A1-1	120	0.92	4.0	O	×~△	3.0	5.0
A1-2		1.02	4.0	O	×~△	4.0	5.0
A1-3		0.95	4.5	O	△	4.0	4.5
B1-1		1.05	4.0	O	×~△	4.0	4.5
B1-2		1.07	4.0	O	O	4.5	4.5
X6V-80	80	1.11	2.0	O	×	2.5	4.0
X6V-120	120	1.03	4.5	O	×	4.5	4.5
X6V-150	150	1.05	5.0	O	×~△	4.5	5.0

从表 3中看出,在正常工艺即 PMT为 120℃时,A1-3及 B1-2涂料膜层具有较好的耐指纹性、耐碱性和耐溶剂性。A1-3具有较好的耐碱性,B1-2具有较好的耐溶剂性,特别是耐指纹性在所有涂料中最优。

对于 T9H涂料,当低温处理时耐碱性、耐指纹性及耐溶剂性均较差[(见表 3)X6V-80]。尽管 PMT高达 150℃,耐指纹性能仍较差[(见表 3)X6V-150],其他性能有所提高。

2 2 2不同涂料的耐黑变性及耐热性能比较

表 4列出了 SO_2 成分,添加剂使用量及处理板温对涂料耐黑变性及耐热性能的影响。敞开于 70℃,相对湿度为 80%,120 h前后的 ΔE 反应了耐黑变性能的优劣。从以上试验结果中看出,所有涂料的耐黑变性良好($\Delta E \leq 3$)。对于 SO_2 组成 I 的

涂料,添加剂 C用量提高,耐黑变性略差,但都远高于内部评价标准。而对于 T9H涂料,在高温烘烤条件下耐黑变性能较优。

由上看出,通过改变 SO_2 成分、添加剂用量的涂料 A1-3和 B1-2虽然牺牲了现有涂料的部分耐黑变性,但是整体性能还是较优。

对烘烤前后影响耐热性能的参数 Δb 及 ΔE 比较看出,对于 SO_2 组成I的涂料,添加剂的加入量对耐热性影响不大,所有涂料的耐热性良好。对于 SO_2 组成II的涂料 B1-1的耐热性稍差,B1-2的耐热性良好。而对于 T9H涂料,在低温烘烤条件下(PMT为 80℃时)耐热性稍差,制样烘烤温度大于 120℃时,耐热性能较优。由结果看出,通过优化后的涂料 A1-3和 B1-2的耐热性优良。

表 4 SO₂ 成分、添加剂用量及板温对涂料耐黑变性及耐热性能的影响

序号	耐黑变性			耐热性			
	70℃, 相对湿度 80%, 120 h			200℃, 20 min 1次加热		200℃, 20 min 2次加热	
	Δ L	Δ b	Δ E	Δ b	Δ E	Δ b	Δ E
A1-1	-0.67	0.58	0.88	1.20	1.65	1.47	1.94
A1-2	-0.86	0.86	1.22	1.00	1.22	1.35	1.61
A1-3	-0.85	1.00	1.32	1.20	1.42	1.57	1.79
B1-1	-1.10	1.08	1.55	1.61	1.67	2.57	2.66
B1-2	-1.10	0.90	1.43	1.24	1.30	1.76	1.85
X6V-80	-0.20	0.76	0.79	1.78	2.13	2.46	2.69
X6V-120	-0.50	0.54	0.79	0.79	0.95	1.16	1.25
X6V-150	-0.32	0.32	0.46	0.78	0.94	1.23	1.28

2.2.3 不同涂料的耐蚀性和涂装性能比较

采用不同涂料及板温的钢板样品的耐蚀性及涂装性能的比较见表 5。

表 5 SO₂ 成分、添加剂用量及板温对钢板样品耐蚀性及涂装性的比较

序号	白锈发生率 /%				涂装性
	96 h				1次
	平	X-cut	7 mm杯突	脱脂后	划格+杯突
A1-1	0	3.2	10	1	10
A1-2	0	0	10	0	10
A1-3	0	0	10	0	10
B1-1	0	0	10	0	10
B1-2	0	0	10	0	10
X6V-80	1	0	9	20	10
X6V-120	0	0	10	10	10
X6V-150	0	0.8	10	3	10

从表 5 可以看出,对于 SO₂ 组成的钢板样品,A1-1 的划叉耐蚀稍差,脱脂后的耐蚀效果也略差,其他涂料的带钢制样的耐蚀性良好。涂料为 SO₂ 组成的钢板样品的耐蚀性良好。对于现行 T9H 涂料,降低 PMT 脱脂后的耐蚀性有下降趋势,对于低 PMT 下试样的 7 mm 杯突后耐蚀性也略差。

3 结 论

为了提高镀锌耐指纹钢板的耐指纹性,对钢

板的处理条件和现行涂料组成进行优化。对于现行 T9H 提高 PMT 有益于其它各项性能,但不能从根本上提高耐指纹性。实验发现,通过对 SO₂ 组成的更改以及添加剂 C 的配合,可以显著地提高耐指纹性,但过多量的添加剂 C 可能对其它性能有害。对 SO₂ 组成以及添加剂 C 配合量优化后的 A1-3 和 B1-2 具有较好的耐指纹性,同时其他性能均能维持在良好的水平上。

致谢

本文的完成得到了宝钢股份有限公司冷轧厂倪富荣首席工程师、牟战旗主任工程师的大力帮助,在此深表谢意。

参考文献

[1] 王颖,倪富荣. 宝钢镀锌耐指纹钢板的发展及在电子行业的应用[J]. 宝钢技术, 2003 (3): 6-8

[2] 钱余海,李自刚,李平. 无铬及含铬镀锌耐指纹钢板的性能对比研究[J]. 表面技术, 2005 34(5): 35-37.

[3] 岳远广,张启富,江社明,等. 耐指纹液的发展现状[J]. 材料保护, 2007 40(2): 38-41.

[4] 朱久发. 耐指纹板及耐指纹液的发展趋势[J]. 武钢技术, 2008 46(1): 48-51.

[5] 邹忠利,李宁,黎德育. 镀锌钢板耐指纹处理概况[J]. 电镀与环保, 2008 28(3): 1-4

[6] 卢燕平,屈祖玉,任玉琴. 耐指纹板表面黑变缺陷的研究[J]. 钢铁研究学报, 2001 13(2): 45-49