

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2013.11.007

钢板单面镀锌钝化产生黄斑缺陷的分析

汤文杰¹, 黄才根¹, 霍胜娟², 褚晨盛², 常智远²,
黄胜标¹, 牟战旗¹, 方建慧²

(1. 宝钢股份有限公司 冷轧厂, 上海 200941; 2. 上海大学 理学院 化学系, 上海 200444)

摘要: 钢板单面镀锌钝化产品是宝钢生产的一类高附加值产品, 主要应用于油箱外板。在开发钢板镀锌钝化产品过程中发现, 在钢板的未涂敷面出现一种黄斑缺陷, 黄斑形状及大小均不规则。为了解决黄斑缺陷问题, 针对钢板单面镀锌钝化产品的生产工艺进行实验室模拟, 对生产工艺中机组速度、烘干温度等工艺参数与黄斑产生的相关性进行分析, 找出黄斑产生原因。

关键词: 黄斑; 钢板; 单面镀锌; 钝化; 缺陷原因

中图分类号: TQ153.15 **文献标识码:** B

Defect Study on One-sided Electro-galvanizing Passivation Products

TANG Wen-jie¹, HUANG Cai-gen¹, HUO Sheng-juan², CHU Chen-sheng²,
CHANG Zhi-yuan², HUANG Sheng-biao¹, MU Zhan-qi¹, FANG Jian-hui²

(1. BaoShan Iron&Steel Co. Ltd, Cold Rolling Mill, Shanghai 200941, China; 2. Department of Chemistry, Science College, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: One-sided electro-galvanizing passivation sheets are value added products of BAO-STEEL, which are mainly applied to oil tank exteriors. During development process for the products, yellow spot defect was found on non-coated surface, which was irregular both in shape and size. Aiming at study on the cause of this defect, on-line process for the one-sided electro-galvanizing passivation sheets were simulated in lab, related processing parameters such as line speed, drying time, etc. were investigated, thus, the possible causes were found.

Keywords: yellow spot; sheet steel; one-sided electro-galvanizing; passivation; cause of defect

引言

宝钢 EGL 生产线主要生产钢板电镀锌产品, 包括无处理板、耐指纹板、自润滑板及钝化板等高附加值电镀锌板产品^[1-2]。其中单面电镀锌钝化产品是为了改变镀锌板表面的漆涂性能、加工性能及耐腐蚀性能而开发的, 主要用于各类油箱外板^[3]。

A 机组生产单面镀锌钝化产品即带钢经脱脂、

酸洗处理后单面电镀锌, 镀锌后采用辊涂钝化液的方法进行表面无铬钝化, 烘干后经静电涂油、卷取后打包存库。前期 A 机组供给用户的单面镀锌钝化板, 在进行生产、剪切、包装时表面质量均无异常, 当产品到达用户后发现未镀锌层的表面有面积不等、形状不规则的黄斑缺陷^[4], 导致多起质量异议, 用户抱怨较大。

针对此类钝化产品的生产工艺, 对比工艺中各

收稿日期: 2013-04-12

修回日期: 2013-05-14

基金项目: 宝钢资助课题(Z11TAAE091); 国家自然科学基金(No: 21103105)

设备特点,建立实验室模拟试验装置模拟黄斑出现,研究生产工艺中机组速度、烘干温度等工艺参数与黄斑产生的相关性,及黄斑表面性质分析,找出黄斑产生原因。

1 实验部分

1.1 模拟试验装置

为了更好地模拟黄斑出现条件,同时也符合机组生产实际,钝化液使用机组提供的A公司产品,建立了机组工艺的模拟装置,具体操作过程如下。

1) 采用A机组生产的单面镀锌板作为模拟用基板,裁剪;

2) 模拟机组的清洗条件,在商用脱脂液中进行脱脂处理3 min,依次用去离子水及高纯水清洗表面残留脱脂液并经过热风干燥。

3) 为了模拟机组的辊涂工艺,选用湿膜 δ 为7~120 μm (7、10、20、30、40、50、60和120 μm)的线涂敷棒,对单面镀锌层涂敷钝化液;

4) 为了模拟镀锌钝化后红外干燥工艺,采用高温鼓风干燥箱,用热电偶温度计测试烘箱 θ 为120 $^{\circ}\text{C}$ 时,钢板 θ 由室温升到120 $^{\circ}\text{C}$ 的升温曲线,根据升温曲线结合机组数据控制干燥时间^[5];

5) 对干燥好的单面镀锌钝化板进行涂油(防锈油)处理;

6) 采用上述步骤制成10片试样放入自制叠片装置内(如图1),用螺栓栓紧放入湿热箱。放置钢板时,有锌层钝化板表面依次与另一无锌层板接触,模拟钢卷卷取过程;

7) 在湿热箱中进行高温湿热测试(θ 为50 $^{\circ}\text{C}$, 95%湿度,湿热试验96 h),模拟黄斑出现条件。



图1 湿热箱中的叠片装置示意图

1.2 测试设备

DZF-6050 鼓风干燥设备(上海慧泰仪器制造公司),GDS-50 高温湿热试验箱(无锡伯乐达实验设备有限公司)。样品测试分析仪器使用XRF-1800 X-射线荧光光谱仪(XRF, SHIMADZU LIMITED)分析涂层元素,采用HITACHI SU-1500

附带EDS表面电镜分析涂层表面形貌及元素,采用18KW D/MAX2500V + /PC X-射线衍射光谱仪(理学电机株式会社)分析未镀锌面的基底结晶情况。

2 结果与讨论

2.1 黄斑的形貌及分析

按照上述1~7步骤在实验室模拟机组工艺,镀锌钝化钢板表面出现黄斑缺陷,与机组留样黄斑进行对比,发现黄斑的形貌及成分相似。黄斑在外形上类似黄色斑迹,但不同于湿热产生红锈,位于湿热叠片的钢板的未涂敷面,形状、大小均不规则。采用扫描电镜(SEM)进行观察,从微观上对黄斑区的附着物及周围做了分析。图2显示了黄斑区域的表面形貌。

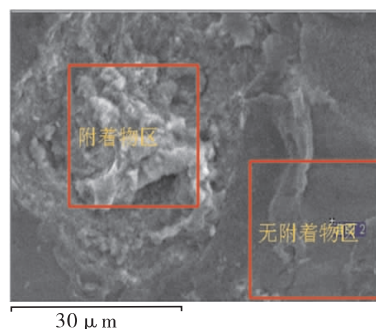


图2 黄斑处的SEM照片

SEM照片显示,黄斑区域类似于突起的菜花状附着于钢板表面,破坏了钢基的微结构。采用能谱(EDS)分析图2中有、无附着物区的元素种类及含量,列于表1。

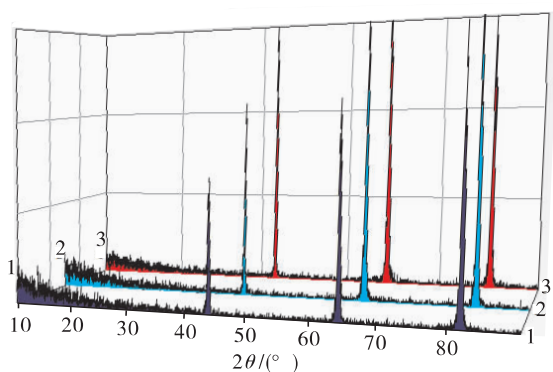
表1 黄斑处EDS分析

附着物区			无附着物区		
元素	w/%	χ /%	元素	w/%	χ /%
C	11.39	21.07	O	16.46	39.35
O	19.75	27.42	Na	3.51	5.84
F	24.16	28.25	Fe	80.03	54.81
Na	9.24	8.93	—	—	—
Si	0.16	0.13	—	—	—
P	0.52	0.37	—	—	—
Fe	34.78	13.83	—	—	—
总计	100.00	—	总计	100.00	—

由表 1 结果发现,黄斑处的附着物区域有较高的 F 元素,质量分数与基底 Fe 接近,同时含有钝化液成分的元素;而无附着物周围主要是 O 和 Fe 元素,没有相应的钝化液成分元素。初步推断钢质基底与钝化后的镀锌层接触后,钝化层的元素通过防锈油到达紧贴着的钢质基底表面,形成了不均匀的附着,且钝化液中 F 元素对黄斑形成影响较大,有可能是钝化液中的氟元素造成^[6]。

2.2 黄斑对钢基底的影响

图 3 是模拟试验中产生的黄斑(强、弱侵蚀)区域及正常区域(无黄斑)取样 X-射线衍射(XRD)表征结果。通过对比弱、强黄斑区域与正常区域的 XRD 峰位置和峰强度(见表 2),研究黄斑侵蚀对钢质基底表面结构的影响。



1——强侵蚀区;2——弱侵蚀区;3——正常区域。

图 3 不同程度侵蚀区域的 XRD 谱图

表 2 侵蚀区域不同晶面的 2θ 角及其强度

区 域	Fe(110)		Fe(200)		Fe(211)	
	强度	$2\theta/(^{\circ})$	强度	$2\theta/(^{\circ})$	强度	$2\theta/(^{\circ})$
强侵蚀区	44.14	75	64.48	116	81.91	152
弱侵蚀区	44.35	113	64.63	160	82.03	191
正常区	44.59	234	64.93	241	82.27	218

从图 3 和表 2 可以看出,1) 钢基底的晶体择优取向并没有因为受到侵蚀而发生变化,即衍射强度 $\text{Fe}(211) > \text{Fe}(200) > \text{Fe}(110)$;2) 钢基底并没有因为受到不同程度的侵蚀而出现其他杂峰,说明侵蚀并没有使基底有新相产生,或者即使产生了新的相,其相对含量也可忽略不计;3) 随着侵蚀程度的加大,主要晶面衍射强度逐渐减小,同时 2θ 角略微向低角度方向偏移,可能是表面附着物对 X-射线有吸收,或者是阻碍了射线的透过,从而减少了基底

的反射,引起衍射强度的降低。

2.3 钝化涂膜后干燥时间的确定

为了模拟机组钝化后红外干燥段工艺,选用高温鼓风干燥箱,设定干燥箱 θ 为 120°C ,将涂有钝化液的钢板放进干燥箱后,立即用热电偶温度计对板温进行实时监测,并绘制涂有钝化液的单面镀锌板的温度由室温升到 120°C 的升温曲线(如图 4 所示)。根据现场干燥段工艺参数,预设 θ 为 $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$,加热区 l 为 3675 mm ,机组设计 v 为 $30 \sim 150\text{ m/min}$,计算得钢板在红外干燥段停留的 t 为 $2 \sim 8\text{ s}$ 。考虑的红外干燥的高效性,为了保证在鼓风干燥条件下湿膜能干燥完全,控制湿膜在鼓风干燥箱的 t 为 60 s ,即钢板 θ 达到 80°C (图 4 中约 45 s 的位置)后继续保持 $10 \sim 15\text{ s}$ ^[5](后续不加特别说明均为这一干燥条件)。根据升温曲线,默认在 210 s 后钢板温度达到干燥箱设定温度。

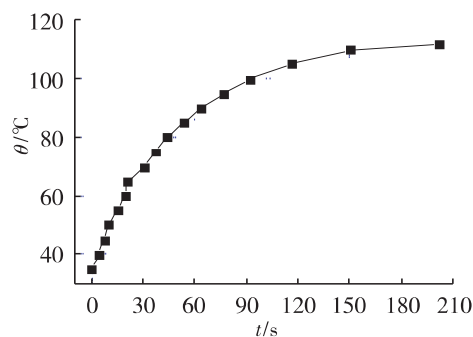


图 4 钢板的升温曲线

2.4 钝化涂膜后干燥温度与黄斑的关系

为了探究干燥程度与黄斑的相关性,尝试了不同干燥温度与黄斑相关性实验,即较薄湿膜 δ 为 $7\text{ }\mu\text{m}$ 、中间湿膜 δ 为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 和较厚湿膜 δ 为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的钝化膜在钢板 θ 为 $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的烘干试验(设定烘箱 θ 为 $60, 80, 100$ 和 120°C ,干燥 t 为 210 s),再进行湿热叠片试验。结果显示,不同湿膜厚度和干燥条件下干燥的钝化板在湿热箱中无镀锌面均会出现黄斑缺陷。只是钝化膜烘干温度越低,黄斑出现的时间越短,出现的黄斑越严重;钝化膜越厚,黄斑越明显。以 60°C 板温烘干 $7\text{ }\mu\text{m}$ 厚度湿膜为例,95% 极端湿度条件下出现黄斑 t 在 48 h ,而 120°C 钢板温度出现黄斑 t 则为 96 h 。

2.5 钝化膜厚度与黄斑的关系

探究钝化涂层的厚度与黄斑缺陷的相关性,以不同湿膜厚度($7, 10, 20, 30, 40, 50, 60$ 和 $120\text{ }\mu\text{m}$)的钝化涂层进行实验。实验结果表明,1) 钝化湿膜

δ 为 7 ~ 120 μm 范围内经过湿热试验, 均出现不同程度的黄斑缺陷; 2) 钝化层厚度仅影响黄斑出现的时间以及侵蚀程度, 钝化层越厚, 黄斑出现越快, 相同湿热条件及测试时间下侵蚀程度越大。

对经过湿热测试后的样板区域取样进行了 SEM 表征。未钝化镀锌面及湿膜 δ 为 30、60 和 120 μm 的钝化镀锌面接触的钢质基底经湿热测试后的表面形貌照片, 如图 5 所示。对比图 5 的 (a)、(b)、(c) 和 (d) 可以看到, 1) 与钝化镀锌面接触的钢质基底表面均出现了类似杂物附着的现象, 并且附着牢固; 2) 随着钝化涂膜厚度的增加, 相应接触的钢质基底上附着物也增多增大。

在宏观上对与不同厚度钝化层接触的钢质基底以及纯锌钝化面的表面物质进行 X-射线荧光光谱 (XRF) 分析, 结果如表 3 所示。

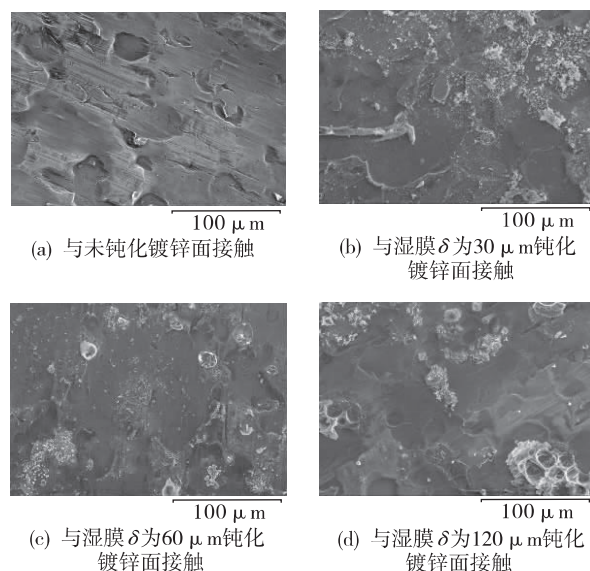


图 5 钢板表面 SEM 照片

表 3 钢板表面的 XRF 分析

黄斑面(δ 为 30 μm)		黄斑面(δ 为 60 μm)		黄斑面(δ 为 120 μm)		镀锌钝化面(δ 为 120 μm)	
物质	$w/\%$	物质	$w/\%$	物质	$w/\%$	物质	$w/\%$
Fe_2O_3	94.7318	Fe_2O_3	92.1231	Fe_2O_3	94.5770	ZnO	30.4139
Na_2O	2.5280	Na_2O	3.6633	Na_2O	2.6733	P_2O_5	22.5759
P_2O_5	1.2867	P_2O_5	2.6269	P_2O_5	1.0445	Fe_2O_3	19.9229
F	0.4594	F	0.4839	F	0.8478	O	14.6978
SiO_2	0.2879	SiO_2	0.4574	SiO_2	0.1860	Na_2O	9.6250
TiO_2	0.2015	TiO_2	0.1961	TiO_2	0.1815	V_2O_5	1.0136
MnO	0.1757	Al_2O_3	0.1891	MnO	0.1730	SiO_2	0.6563
Al_2O_3	0.1681	MnO	0.1626	Al_2O_3	0.1483	TiO_2	0.4731
SO_3	0.0807	SO_3	0.0574	SO_3	0.1310	Al_2O_3	0.1470
ZnO	0.0419	Cr_2O_3	0.0403	Cr_2O_3	0.0375	F	0.1442
Cr_2O_3	0.0381	—	—	—	—	CaO	0.1392
—	—	—	—	—	—	SO_3	0.1145
—	—	—	—	—	—	MnO	0.0765

从表 3 的数据可以看出, 1) 钝化膜的成分可以通过防锈油膜层到达钢质基底表面; 2) 钢质基底表面的 F 质量分数随着所接触钝化膜层厚度的增加而逐渐增加, 且均高于镀锌面钝化层(120 μm) 中 F 的质量分数, 而黄斑面的其他钝化液成分如 P、Ti、Si 的质量分数随所接触钝化层厚度无明显规律, 但均小于镀锌面钝化层中的质量分数, 由此可以认为钝

化层中的 F 在钢质基底有一定的富集作用, 黄斑的出现与钝化液中 F 元素有一定关系。比较 XRF 与 EDS 的表征, 可以得到相类似的结果。

2.6 两类钝化液与黄斑产生的关系

为了验证 F 元素对黄斑产生的影响, 选择不同配方的 A、B 两种钝化液做平行实验, 其中 A 为产生黄斑的钝化液。A、B 是不同厂家的产品。

图 6(a) ~ 图 6(c) 为与湿膜 δ 为 30、60 和 120 μm 的 B 公司钝化液钝化后的镀锌面接触的钢质基底经湿热测试后的表面形貌。图 6(d) ~ 图 6(f) 使用 A 公司钝化液, 实验条件与图 6(a) ~ 图 6(c) 类似。为了研究钝化液与黄斑产生的相关性, 对比图 5 可以看出, 采用此钝化液与图 5(b) ~ 图 5(d) 结果类似, 只是放大倍数不同。

从 SEM 结果看来, 采用 B 公司钝化液当湿膜 δ 为 30 和 60 μm 时, 经过湿热试验, 基本对钢基面的微观形貌没有影响 [图 6(a) 和图 6(b)], 当湿膜 δ 为 120 μm 时, 由于残留有较多的钝化液, 经过湿热处理, 多余的钝化液块状地粘附于钢基表面 [图 6(c)]。但是附着物与周围的钢基有较明显的界限, 且是大块地集中分布, 并没有破坏钢基的微观结构。而 A 公司钝化液(机组出现黄斑缺陷采用的钝化液), 在任何一种湿膜厚度, 经过相同条件的湿热处理后, 对钢基的微观结构都有一定的破坏, 出现大量的点状物, 大范围地分散在钢基表面, 且随着湿膜厚度的增大, 这种现象越明显 [图 6(d) ~ 图 6(f)]。另外, 在湿膜 δ 达到 120 μm 时, 钝化液会集中附着, 明显破坏钢基结构 [图 6(f)]。

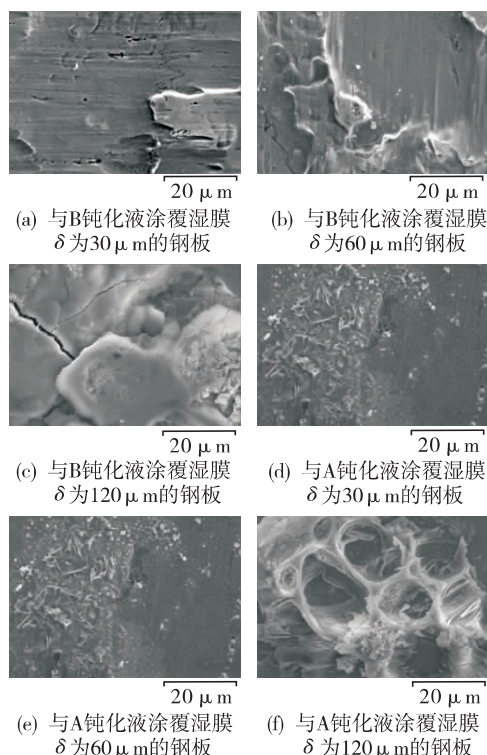


图 6 两种钝化液钝化后钢板的 SEM 照片

两种钝化液对比看出, B 钝化液在湿膜 δ 小于 60 μm 时, 钝化膜形貌均匀, 不会出现黄斑, 而该钝

化液不支持高于此厚度的湿膜涂层, 超过此厚度后, 膜层干燥后容易出现明显的表面龟裂; 而 A 钝化液的任意厚度均可能出现黄斑, 钝化液涂覆湿膜越厚, 黄斑产生越密集, 可能是 A 钝化液中氟元素对基板的侵蚀引起的。

3 结 论

通过对机组单面镀锌板的脱脂→水洗→烘干→线涂→烘干→涂油→极端湿热试验, 在实验室模拟机组黄斑产生过程。可以得到以下结论:

1) 扫描电镜显示了黄斑区域类似于突起的菜花状附着于钢板表面, 破坏了钢基的微观结构。

2) 对钢基板的未涂敷面的 XRD 分析, 说明这种表面附着物引起铁基板衍射强度的降低。

3) 不同干燥时间干燥的钝化膜经过湿热叠片试验未镀锌面均会出现黄斑, 该钝化液涂覆的不同厚度湿膜经过湿热试验在未镀锌面均会出现黄斑。

4) 在黄斑区域, 钝化液成分富集形成附着物, 附着物上 F 含量很高, 且整体 F 含量随着所接触的钝化层厚度的增加而增加。

5) 对比钝化液与黄斑产生相关性实验表明, B 钝化液在规定使用厚度范围内不会出现黄斑, 而 A 钝化液的任意厚度均可能出现黄斑, 厚度越厚, 黄斑产生越密集, 可能是 A 钝化液中氟元素对基板的侵蚀引起的。黄斑缺陷可由改换钝化液或改变相关组分克服, 随后机组实验验证了相关结论。

参考文献

- [1] 王颖, 倪富荣. 宝钢电镀耐指纹钢板的发展及在电子行业上的应用[J]. 宝钢技术, 2003 (3): 6-8.
- [2] 霍胜娟, 黄胜标. 镀锌钢板上低温固化耐指纹膜的性能[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(10): 33-37.
- [3] 王雷, 刘常升, 安成强. 镀锌层无机物与有机物复合无铬钝化研究进展[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(3): 22-25.
- [4] 卢燕平, 屈祖玉, 方百友. 涂敷型钝化电镀镀锌钢板黑变膜组成及形成研究[J]. 材料保护, 2000, 33(12): 11-13.
- [5] 牟战旗, 霍胜娟. 短波红外加热技术及其在连续板钢生产线中的应用[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(11): 24-26.
- [6] 卢琳, 李晓刚, 宫丽, 等. 镀锌层无铬(VI)钝化的现状与发展趋向[J]. 轧钢, 2007, 24(5): 41-45.