

热镀锌钢板无铬自润滑钝化膜的成膜机理及性能

李晓东¹, 汤晓东^{1,2}, 汪亚楠¹, 赵云龙², 张千峰¹

(1. 安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山 243002;

2. 马鞍山钢铁股份有限公司技术中心, 安徽 马鞍山 243000)

[摘要] 目前,关于含氟自润滑钝化液在锌基表面的成膜过程及膜层结构研究较少,采用含氟自润滑钝化液对热镀锌钢板进行钝化。采用电化学测试、扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)以及端面摩擦磨损试验对钝化膜的耐电化学腐蚀性能、微观形貌、粗糙度以及自润滑性进行研究,并分析了其钝化成膜机理。结果表明:经自润滑钝化处理后的热镀锌钢板对腐蚀介质的阻碍能力较强,已经达到或超过铬酸盐钝化水平,其表面通常存在一层网状结构的有机薄膜,作为粘结剂对硅溶胶及含氟润滑剂起吸附作用,呈弥散状态分布的固体润滑剂在冲压以及摩擦过程中能有效降低摩擦系数。

[关键词] 热镀锌钢板; 无铬自润滑钝化; 成膜机理; 耐蚀性能; 摩擦性能

[中图分类号] TG174.44 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-1560(2016)04-0004-03

DOI:10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2016.04.002

0 前言

热镀锌钢板的加工过程中需要对模具添加润滑油,以减少模具与钢板间的摩擦,防止钢板在变形过程中出现开裂或桔皮缺陷,冲压件成型后再用洗涤剂除去零件表面的油渍。然而洗涤剂中通常含有三氯乙烯和氟里昂等物质,会对大气臭氧层产生破坏作用,而且去油洗涤剂的大量使用也对环境产生了破坏。基于此,自润滑钢板的开发和应用受到广泛关注。自润滑钢板缩短了下游加工企业的加工工艺流程,提高了制造效率并降低了制造过程中的介质消耗和人工成本,是一种节能环保绿色无污染的高附加值产品。

传统自润滑处理首先需对镀锌钢板进行钝化处理,大多采用铬酸盐钝化,之后再涂覆一层含有润滑剂的有机树脂,此种工艺不够经济环保。含氟高分子具有良好的润滑性能,在摩擦过程中易于滑动,减小摩擦系数,同时氟是最活泼的非金属元素,具有最大的电负性,能与大部分其他元素反应生成非常稳定的化合物,大多数含氟化合物表现出中性或非极性的特性,分子间的作用力很小,使得氟原子容易与金属表面形成氢键,增加膜层与基板的结合性能^[1]。氟树脂及含氟添

加剂正逐渐成为构成自润滑涂层的主要物质。目前自润滑复合材料的研究大多是针对铜基、铝基、铁基、镍基等金属^[2],针对锌基的含氟自润滑钝化液的成膜机理、成膜过程和膜层结构研究较少,本工作对此进行研究,为自润滑涂层钢板的开发及应用打下基础。

1 试验

1.1 自润滑钝化液的制备

自润滑钝化液的组成: 60 g/L 水性丙烯酸树脂, 50 g/L γ -(2- β -环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(硅烷偶联剂 KH-560), 30 g/L 聚四氟乙烯浓缩分散液, 20 g/L 纳米硅溶胶, 10 g/L K_2F_6Ti 及 5 g/L $NaVO_3$ 无机缓蚀剂。配制过程: 先向反应器中添加一定量的去离子水, 搅拌条件下, 添加无机盐 K_2F_6Ti 和 $NaVO_3$, 继续搅拌 30 min 后, 再添加硅烷偶联剂 KH-560 及纳米硅溶胶, 边搅拌边添加水性丙烯酸树脂, 最后添加聚四氟乙烯浓缩分散液, 并继续搅拌 5~10 h 后得无铬自润滑钝化液。

另以某市售铬酸盐钝化液作对比研究, 主要物质为有机树脂、铬酸盐以及添加助剂等。

1.2 钝化处理

基材为热镀锌钢板(锌层厚 40 μm), 尺寸为 50.00 mm \times 30.00 mm \times 0.75 mm, 对其进行前处理: 丙酮超声清洗 15 min(去除油脂及杂质) \rightarrow 碱洗 5 min(10 g/L $NaOH$, 30 g/L Na_2SiO_3 , 室温) \rightarrow 去离子水冲洗 \rightarrow 室温晾干至表面无水珠。

[收稿日期] 2015-10-20

[基金项目] 科技部 863 计划新材料研究专题项目(2009 AA03Z529) 资助

[通信作者] 张千峰(1966-), 教授、博士生导师, 主要研究方向为应用材料化学, E-mail: zhangqf@ahut.edu.cn

将2滴(约0.1 mol/L)钝化液辊涂于基材表面,室温晾干,于200℃烘烤30s进行固化。

1.3 测试分析

(1) 电化学性能 采用CHI660D电化学工作站进行电化学测试。工作电极为暴露面积1 cm²的热镀锌钢板钝化试样,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为1 cm²的铂网。腐蚀介质为50 g/L NaCl溶液,动电位极化曲线扫描速率为1 mV/s,测试范围-0.7~-1.3 V。电化学交流阻抗(EIS)测量的频率范围为1×(10⁵~10⁻²) Hz,扰动信号幅值5 mV。极化曲线数据采用电化学分析仪附带软件用外推法进行处理,EIS数据采用Zsimpwin软件进行拟合。

(2) 钝化膜的形貌及成分 采用CSPM4000型原子力显微镜(AFM)分析钝化膜试样表面的三维形貌,并分析其表面粗糙度。采用ZESS EVO 18型扫描电镜(SEM)观察钝化膜的表面微观形貌,加速电压5 kV,并利用SEM自带的能谱仪分析其表面元素。

(3) 摩擦性能 采用HDM-20端面摩擦磨损试验机测钝化膜试样表面无润滑油条件下的摩擦系数,采用上试样(圆环)旋转、下试样(环、板,即待测试样)静止的端面接触滑动摩擦形式,试验条件:干摩擦,载荷为50 N,速度为0.136 m/s,温度23℃。

2 结果与讨论

2.1 电化学性能

图1为未钝化、自润滑钝化及铬酸盐钝化试样的极化曲线,相应的电化学拟合参数见表1。

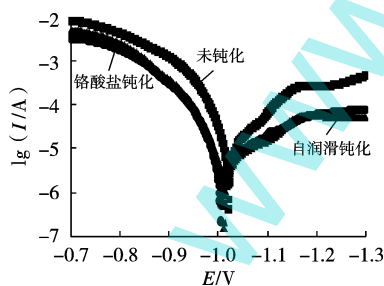


图1 3种试样的Tafel曲线

表1 极化曲线的拟合参数

| 钝化类型 | E_{corr}/V | $J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$ | $R_p/(Ω \cdot cm^2)$ |
|------|--------------|------------------------------|----------------------|
| 未钝化 | -1.020 | 1.838×10^{-5} | 1 024.8 |
| 铬酸盐 | -1.003 | 9.819×10^{-6} | 2 582.0 |
| 自润滑 | -1.012 | 7.578×10^{-6} | 3 137.7 |

由图1和表1可以看出:相对于未钝化热镀锌钢板,铬酸盐钝化以及自润滑钝化的热镀锌钢板的自腐

蚀电流密度更小,极化电阻更大,具有更优良的电化学性能;自润滑钝化热镀锌钢板表面自腐蚀电流接近铬酸盐钝化水平,其耐电化学腐蚀性良好。经自润滑处理的钝化膜层对腐蚀介质的渗透具有很好的阻碍作用,可以延缓阴阳极之间的电荷转移,降低电子转移速度,防止热镀锌钢板表面腐蚀性电化学反应的发生^[3]。

图2为3种试样的EIS谱。从图2a可以看出,自润滑钝化热镀锌钢板的阻抗值较未钝化热镀锌钢板以及铬酸盐钝化的大幅度提高。从图2b可以看出自润滑钝化试样阻抗值大于铬酸盐钝化和未钝化的。阻抗值越大,说明镀锌板表面对腐蚀介质的阻碍能力越强,膜层具有更好的耐腐蚀性。同时,从图2b频率相角可以看出,经过自润滑处理的热镀锌钢板的相角值在中频区出现峰值,这与频率阻抗图反映出的结果相一致^[4,5]。

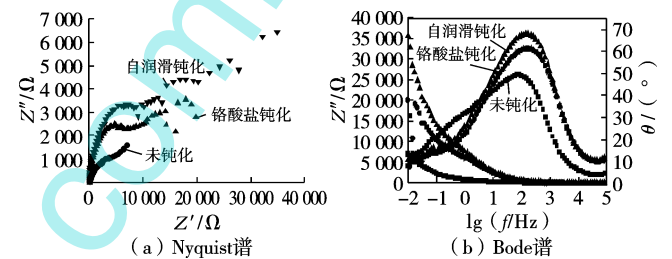


图2 3种试样的EIS谱

2.2 钝化膜的表面粗糙度

图3为3种试样的AFM形貌。从图3可以看出:未钝化热镀锌钢板表面粗糙度较大,这可能是因为未经处理的镀锌板表面平整度较差,表面具有一定的起伏形貌;经铬酸盐钝化的热镀锌钢板表面有一层致密光滑的铬酸膜层,只在某一较小范围内存在起伏形貌;经自润滑钝化的热镀锌钢板表面具有明显的颗粒状物质,为成膜物质包覆的润滑添加剂或无机缓蚀剂,其呈弥散状态分布。镀锌板膜层表面的小颗粒越多,膜层的自润滑性能和耐腐蚀性能越好。

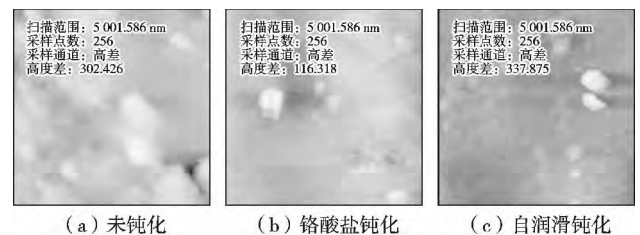


图3 3种试样的表面AFM形貌(单位nm)

2.3 钝化膜的微观形貌

图4为3种试样的SEM形貌。由图4可以看出,经自润滑钝化的热镀锌钢板表面形成了一层包覆有细小润滑剂以及无机缓蚀剂的有机膜层,不像未钝化以

及铬酸盐钝化后的镀锌板存在起伏不平形貌,其表面较为致密、光滑。在自润滑处理液中添加较多的为含F润滑剂,由于其分子的结晶度高,分子量大,分子中C-C键构成分子的骨架,氟原子紧密排列骨架上具有强烈的电负性,C-F键键能很高处于氧化状态,很难断裂。另外由于整个分子表现为中性或非极性,容易构成完整的柱形或条形结构,使得分子间的引力很小,分子间容易滑动,在摩擦表面形成转移膜,降低表面滑动摩擦系数。通过SEM形貌可以观察到自润滑涂层钢板的表面起粘结骨架作用的主要是有机成膜物质,其在基板表面形成一层网状结构的有机薄膜,作为粘结剂对添加剂起吸附作用^[6-8]。

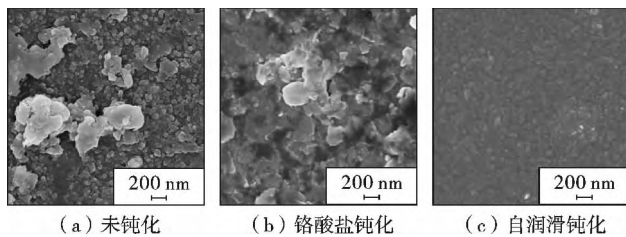


图4 3种试样的SEM形貌

2.4 摩擦学性能

图5为3种试样摩擦系数随时间的变化曲线。由图5可知:自润滑钝化膜层的摩擦系数较低,只有0.15左右,而未钝化以及铬酸盐钝化的分别约为0.30和0.20。由此可见,经自润滑处理的热镀锌钢板的耐摩擦性能优于未钝化处理及铬酸盐钝化的镀锌板,在摩擦过程中,润滑剂起着重要作用,能有效降低摩擦系数。

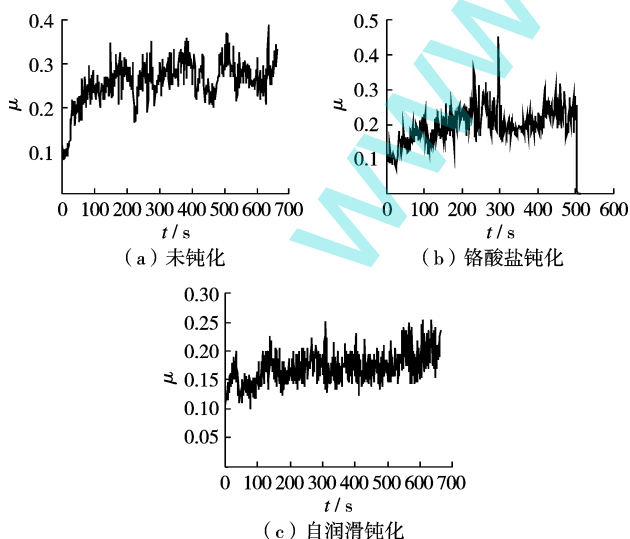


图5 3种试样的摩擦系数随时间的变化曲线

2.5 机理分析

具有自润滑作用的膜层能把相对运动的两个表面

分开,防止固体表面的直接接触,使滑动过程中表面间的摩擦阻力减小,表面的损伤程度降低,其结构示意图见图6。自润滑样品的润滑添加剂主要为含F润滑剂和硅溶胶体系的润滑组分,加入上述类型添加剂能显著提高膜层表面的润滑性能^[9,10]。

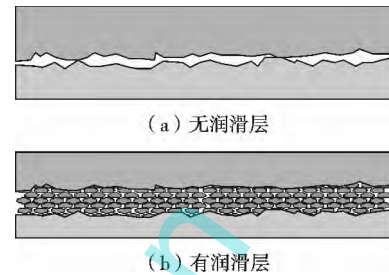


图6 自润滑涂层润滑结构示意图

图7为自润滑涂层的成膜机理示意。树脂、硅烷作为主成膜物质在基板的表面形成一层钝化膜,主要起阻隔效果,可以有效地抑制 O_2 和 H_2O 等腐蚀性物质对钢板的侵蚀;无机缓蚀剂沉淀在镀锌板的表面,大部分以化学转化膜形式沉淀在镀锌层的表面,在膜层遭到破坏以后起缓蚀作用,其与镀锌板具有较强的附着力;润滑添加剂主要起到润滑效果,其浮于膜层的表面或悬浮于膜层内部,在热镀锌钢板的切割和冲压等过程中起到减少摩擦的作用,可以减少涂油带来的污染及操作工序增加的问题。

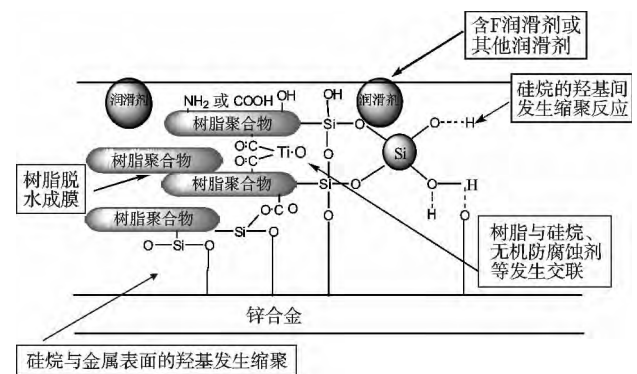


图7 自润滑涂层的成膜机理示意

3 结论

经自润滑钝化的热镀锌钢板对腐蚀介质的阻碍能力较强,已经达到或超过铬酸盐钝化水平,润滑剂在膜层表面呈弥散状态分布。经自润滑钝化后的热镀锌钢板的表面抗摩擦磨损能力显著增强,在冲压以及摩擦过程中能有效降低摩擦系数。自润滑涂层钢板的表面有一层有机成膜物质,其在基板表面形成了一层网状结构的有机薄膜,作为粘结剂对润滑添加剂起到吸附作用。(下转第32页)

尖晶石,在高温高碳势环境下 MnCr_2O_4 尖晶石的抗碳化能力及稳定性要优于 Cr_2O_3 ^[16]。可见在 FeCrNi 合金表面制备 MnO 薄膜可以有效地提高其抗渗碳能力。

3 结 论

(1) 制备的 MnO 薄膜和 FeCrNi 合金基体之间的扩散层形成了 MnCr_2O_4 尖晶石相。

(2) MnO 薄膜能够有效提高 FeCrNi 合金的抗渗碳性能。

[参 考 文 献]

- [1] 黄志荣,马刘宝,李培宁. HK40 钢的渗铝新工艺及抗碳化腐蚀性能研究 [J]. 材料工程, 2005(1): 25~28.
- [2] 张是之,谢飞,周正华,等. 粉末法铝硅共渗提高耐热钢抗渗碳性能 [J]. 热加工工艺, 2007, 36(6): 44~49.
- [3] 潘建伟,谢飞,孙力,等. 耐热钢 HP40Nb 的中温粉末法渗铝及其抗渗碳特性 [J]. 金属热处理, 2012, 37(1): 57~60.
- [4] Ganser B, Wynns K A, Kurlekar A. Operational experience with diffusion coatings on steam cracker tubes [J]. Materials and Corrosion, 1999, 50(12): 700~705.
- [5] Shikama T, Sakai Y, Okada M. Silicon oxide coatings as protection against corrosion [J]. Thin Solid Film, 1986, 145(1): 89~97.
- [6] Zhou J X, Xu H, Liu J L, et al. Study of anti-coking property of SiO_2/S composite coatings deposited by atmospheric pressure chemical vapor deposition [J]. Materials Letters, 2007, 61(29): 5 087~5 090.
- [7] Kozłowski T R, Noll F E, Quintal J M, et al. Method of protecting metal: US 6071563 [P]. 2000-06-06.
- [8] 董超. 低氧分压法在 FeCrNi 合金表面制备氧化涂层研究 [D]. 北京: 中国石油大学(北京) 2008: 29~35.
- [9] Young D J. High temperature oxidation and corrosion of metals [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2008: 46~51.
- [10] Hammer J E, Laney S J, Jackson R W, et al. The oxidation of ferritic stainless steels in simulated solid-oxide fuel-cell atmospheres [J]. Oxidation of Metals, 2007, 67(1/2): 1~38.
- [11] Wilson P R, Chen Z. Characterisation of surface grain boundary precipitates formed during annealing of low carbon steel sheets [J]. Scripta Materialia 2005, 53(1): 119~123.
- [12] Mantel M. Effect of double oxide layer on metal-glass sealing [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 273(1/3): 294~301.
- [13] Jian P, Jian L, Bing H, et al. Oxidation kinetics and phase evolution of a Fe-16Cr alloy in simulated SOFC cathode atmosphere [J]. Journal of Power Sources 2006, 158(1): 354~360.
- [14] Holcomb G R, Alman D E. The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni-Cr alloys [J]. Scripta Materialia 2006, 54(10): 1 821~1 825.
- [15] 李处森,杨院生. 金属材料在高温碳气氛中的结焦与渗碳行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(3): 188~192.
- [16] Li H, Zheng Y J, Benum L W, et al. Carburization behavior of Mn-Cr-O spinel in high temperature hydrocarbon cracking environment [J]. Corrosion Science, 2009, 51(10): 2 336~2 341.

[编校: 郑 霞]

(上接第6页)

[参 考 文 献]

- [1] 王文贵,杨勇,陈秉倪. 高分子含氟聚合物材料 [J]. 上海涂料, 2007, 45(5): 27~31.
- [2] 王长川,王日初,彭超群,等. 金属基固体自润滑复合材料的研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 1 945~1 955.
- [3] 叶鹏飞,徐丽萍,张振海,等. 镀锌板水性环氧树脂复合膜耐蚀性的研究 [J]. 材料保护, 2012, 45(11): 6~9.
- [4] Lavigne O, Dumont A, Normand B, et al. The effect of nitrogen on the passivation mechanisms and electronic properties of chromium oxide layers [J]. Corrosion Science, 2011, 53(6): 2 087~2 096.
- [5] 张振海,叶鹏飞,徐丽萍,等. 热镀锌板表面无机组分与有机硅烷复合钝化膜 [J]. 表面技术, 2013, 42(2): 14~18.
- [6] 杨广磊,李庆忠. 几种含氟润滑剂摩擦学性能研究 [J]. 润滑与密封, 2009, 34(10): 58~61.
- [7] 党鸿辛,谷国团,张治军,等. 含氟有机不粘性干膜的制备及其摩擦学性能研究进展 [J]. 摩擦学学报, 2002(6): 490~494.
- [8] Stolarski T A, Yamane M. Tribological Performance of PTFE-Metal Binary Coatings in Rolling/Sliding Contact [J]. Tribology Letters, 2012, 46(3): 313~327.
- [9] Bhushan B 著,葛世荣译. 摩擦学导论 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 98~101.
- [10] Perettie D J, Morgan T A. The use of phosphazene additives to enhance the performance of PFPAE lubricants [J]. Journal of Magnetic Materials, 2012, 46(3): 313~327.

[编校: 严 灿]