

自润滑及高导电型无铬耐指纹复合转化膜的制备与性能

杨兴亮¹, 汤晓东^{1,2}, 汪亚楠², 赵云龙¹, 张千峰²

- (1. 马鞍山钢铁股份有限公司技术中心, 安徽 马鞍山 243000;
2. 安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山 243002)

[摘要] 为了制得一种高导电型无铬自润滑耐指纹复合转化膜,以阳离子型丙烯酸树脂作为主成膜物质,复合硅烷偶联剂、聚乙烯醇(PVA)等辅助成膜物,向其中添加自制的无机缓蚀剂、改性纳米 SiO_2 、水性蜡以及导电聚苯胺高分子,在镀锌板表面制得了复合转化膜。红外分析表明化学氧化合成法制备的聚苯胺醌式结构明显,为本征态形式;层间及表面电阻测试显示,本征态聚苯胺的加入对膜层导电性提高明显;色差及抗摩擦测试表明改性纳米 SiO_2 及水性蜡提高了膜层耐指纹及自润滑性;盐水浸泡、表面微观形貌(SEM)、起伏形貌(AFM)等测试表明,经盐水浸泡后膜层表面破坏较小,对腐蚀介质具有较好的抵抗能力。烘烤固化过程有机质之间发生脱水缩合,树脂、硅烷以及改性纳米 SiO_2 等发生交联积聚现象,虽使复合耐指纹转化膜表面粗糙度增加,但其交联度及致密性均有所提高,膜层抗腐蚀性能增强。

[关键词] 自润滑; 高导电; 无铬耐指纹复合转化膜; 性能; 镀锌板

[中图分类号] TG174.46 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-1560(2016)03-0047-05

DOI:10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2016.03.014

0 前言

镀锌板目前在汽车、家电以及建筑行业得到越来越广泛的应用。传统六价铬钝化处理因其经济成本低,工艺成熟可靠,在镀锌件上具有广泛的适用性。但是,六价铬具有一定的毒性。而且,通常用于家电以及汽车制造的耐指纹板材需要涂覆一层冲压油再进行冲压处理,这就要求钝化膜在附着力以及柔韧性方面具有更优良的性能,传统含铬无机膜层无法满足上述要求。冲压成型处理过程中,需要用洗涤剂将零件表面的油渍除去,由于洗涤剂中通常含有氟利昂及三氯乙烯等物质,其对大气臭氧层有破坏作用,因而润滑油和洗涤剂的使用会对环境产生破坏。另外,某些家电板对导电性有一定要求,要求其能抗静电伤害。因此,新型的、兼具自润滑、导电性及耐加工性能无铬耐指纹涂层板应用前景广阔。阳离子丙烯酸树脂的主链为碳

碳链,有很高的光、热及化学稳定性,且无污染,价格便宜,目前已成为一种新的低VOC的绿色环保型产品;将硅烷偶联剂加入其中可以提高其交联度,钝化成膜后具有良好的耐蚀性能^[1],而纳米硅溶胶能够提高膜层的硬度、耐指纹性能和耐腐蚀性能等^[2]。本工作以阳离子型丙烯酸树脂作为主成膜物,复合硅烷偶联剂、聚乙烯醇(PVA)等为辅助成膜物,并添加自制的无机缓蚀剂、改性纳米 SiO_2 、水性蜡以及导电聚苯胺高分子,在镀锌板上制得一种新型的高导电型无铬自润滑耐指纹复合转化膜,研究了该转化膜的导电性、耐蚀性、自润滑及耐指纹性能。

1 试验

1.1 自润滑及高导电型耐指纹复合钝化液的配制

1.1.1 纳米 SiO_2 的改性

首先将气相纳米 SiO_2 (粒径约300 nm)溶解于乙醇水溶液(水与乙醇质量比为1.0:1.5~2.0)中,机械搅拌2~3 h后,加入十二烷基苯磺酸钠(质量分数1%~2%)以及六偏磷酸钠(质量分数1%~2%),改善其分散性,形成预分散液。同时将硅烷偶联剂KH560在酸性条件下水解,用草酸调节pH值至3~4。待水解完全后,将水解液与预分散液混合,超声振荡

[收稿日期] 2015-09-30

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

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

4~5 h, 温度控制在 50~60 °C, 获得改性纳米 SiO₂ 分散液。

1.1.2 掺杂本征态聚苯胺的合成

在酸性介质中化学氧化合成聚苯胺。首先在遮光及冰浴条件下, 按质量比 10:7 将过硫酸钾溶解在盐酸溶液中, 按质量比 1:1 将苯胺溶解在盐酸溶液中。待搅拌完成后, 先将苯胺的盐酸溶液加入四口烧瓶中, 再把过硫酸钾的盐酸溶液缓慢加入(苯胺盐酸溶液与过硫酸钾盐酸溶液按相同盐酸量混合), 边滴加边搅拌。在室温条件下持续反应 4 h, 抽滤产物, 用去离子水反复洗涤, 待滤液为无色, 再用酒精洗涤 2 次, 得到本征态聚苯胺。配制 0.1 mol/L 的氨水溶液, 把过滤后的聚苯胺产物溶于氨水中, 搅拌 4 h, 室温进行, 完成后过滤产物, 继续用去离子水洗涤至滤液无色。将过滤后的滤饼收集好, 放在真空干燥箱中干燥 24 h, 温度为 60 °C, 干燥完成后得到墨绿色的掺杂本征态聚苯胺。

1.1.3 无机缓蚀剂的制备

无机缓蚀剂配方为 0.585% NH₄VO₃ (质量分数, 下同), 1.365% H₂TiF₆, 12.500% H₂O₂, 0.750% 磷酸和 84.800% 去离子水。

1.1.4 聚乙烯醇(PVA)水溶胶及硅烷水解液的制备

在 90 °C 水浴冷凝回流条件下制备 10% 聚乙烯醇水溶液。另外, 配制 50% 的硅烷 KH560 水解液(草酸调节 pH 值至 3~4)。

1.1.5 耐指纹钝化液复配

复合基础液配方组成: 250 g/L 水性阳离子丙烯酸树脂 6306-1, 200 g/L KH560 水解液(KH560 有效质量为 100 g/L), 25 g/L 聚乙烯醇水溶胶(聚乙烯醇有效质量为 2.5 g/L), 无机缓蚀剂 40 g/L, 用磷酸调节 pH 值为 2~3, 余量为去离子水。

所用对照组为纯树脂钝化液, 其组成为 250 g/L 水性阳离子丙烯酸树脂 6306-1, 用磷酸调节 pH 值为 2~3, 余量为去离子水。

在复合基础液的组分确定以后, 对其相关添加剂如改性纳米 SiO₂ 分散液、水性自润滑剂微晶蜡乳液 E-846、导电聚苯胺高分子分散液的用量进行单因素试验, 确定各添加剂最优配比以后用磷酸调节 pH 值至 3~4, 即得自润滑高导电型复合无铬耐指纹钝化液。

1.2 涂覆

镀锌板为 DX51D 型热镀锌板, 尺寸 50.00 mm × 25.00 mm × 0.75 mm。经 25 °C 丙酮超声清洗 15 min、水洗 1 min、碱洗(3% Na₂SiO₃ + 1% NaOH; 25 °C, 5 min)、水洗、热风烘干后, 用 RDS 3 号线棒涂布器涂覆

钝化液, 在 200 °C (板温约为 80~90 °C) 条件下热风烘干 20 s, 放置 24 h。

1.3 测试分析

1.3.1 合成本征态聚苯胺的分子结构

采用 Nicolet 6700 型傅立叶红外光谱仪, 通过 KBr 压片法测定苯胺及本征态聚苯胺的红外光谱, 测定波数范围为 4 000~500 cm⁻¹。

1.3.2 复合转化膜的表面导电性

将 0.1 g 掺杂本征态聚苯胺溶解于 9.9 g 正丁醇中, 超声分散约 15 min, 待其稳定后, 分别按 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 加入钝化基础液中。采用 LORES-TA-MCP-T610 型 4 探针探头低阻抗分析仪测试膜层表面电阻, 测量范围 1.0 × (10⁻²~10⁷) Ω; 另外, 采用 Brockhaus Messtechnik 层间电阻测量仪测试板材层间电阻, 分析其导电性能。

1.3.3 复合转化膜的表面耐指纹性

利用 HunterLab LabScan XE 型色彩色差仪进行表面色差测试, 主要利用凡士林模拟人工汗液介质, 将凡士林均匀涂覆于钢板表面, 放置 2 h 后, 用干净的纱布擦净, 在室温下测试样品表面的三色素坐标值, 利用公式 $\Delta E = [(a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2 + (L_1 - L_2)^2]^{1/2}$ 计算试样涂抹凡士林前后的色差 ΔE , 其中 a_2 , b_2 , L_2 及 a_1 , b_1 , L_1 分别为涂抹凡士林前后钢板表面的红色和绿色的饱和度、蓝色和黄色的饱和度以及明度。最后再分别向复合基础液中添加 0.1%, 3%, 5%, 7%, 9% 经 KH560 改性后的纳米 SiO₂ 分散液, 将上述各组钝化液均匀涂覆于钢板表面, 读出涂抹凡士林前后钢板表面的色差值, 研究膜层表面的耐指纹性。

1.3.4 复合转化膜的表面自润滑性

采用经改造的 9600 型酒精摩擦磨损试验机测试样品表面抗摩擦性, 摩擦头为钢球, 载荷 5 N, 摩擦采用往复式摩擦, 速度为 30 次/min, 单次行程为 150 mm。以材料表面出现明显的摩擦痕迹之前经历的往复行程次数作为材料的抗摩擦性能指标, 以此确认表面自润滑性能。

1.3.5 复合转化膜的耐盐水浸泡性

在常温条件下将处理后的钢板浸泡于 5% NaCl 水溶液中, 分别浸泡 0, 24, 48, 72 h 后对钢板表面进行电化学测试, 包括 Tafel 极化曲线以及交流阻抗谱(EIS)测试。

1.3.6 复合转化膜的表面微观形貌

采用 FEI QUANTA FEG 450 型扫描电镜(SEM)分析钝化膜的表面微观形貌, 加速电压为 10 kV。

1.3.7 复合转化膜的表面微观起伏形貌及粗糙度

采用 CSPM 4000 型原子力显微镜 (AFM) 观测样板表面微观形貌,同时测出膜层表面粗糙度 R_a 。

2 结果与讨论

2.1 掺杂本征态聚苯胺的分子结构

苯胺及合成聚苯胺的红外光谱见图 1。由苯胺红外光谱可以发现: $1\ 343\ \text{cm}^{-1}$ 对应 N-H 的伸缩振动峰, $1\ 601\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 498\ \text{cm}^{-1}$ 归属于苯环中 C=C 伸缩振动峰, $752\ \text{cm}^{-1}$ 为苯环中 C-H 的弯曲振动峰; $1\ 276\ \text{cm}^{-1}$ 为 C-N 的伸缩振动峰,通过图谱显示数据可知所用苯胺原料较纯,杂质较少。对掺杂本征态聚苯胺红外光谱分析可知: $3\ 445.9\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰较宽且强,此处可能为氨基、亚氨基或水分子的伸缩振动吸收峰, $1\ 568.4\ \text{cm}^{-1}$ 对应于 N=Q=N (Q 为醌环) 的伸缩振动吸收峰, $1\ 489.7\ \text{cm}^{-1}$ 是 N-B-N (B 为苯环) 的伸缩振动吸收峰, $1\ 384.4\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 297.5\ \text{cm}^{-1}$ 是醌环-苯环-醌环结构单元中的 C-N 的伸缩振动吸收峰; $1\ 147.4\ \text{cm}^{-1}$ 和 $801.3\ \text{cm}^{-1}$ 分别是苯环的面内和面外弯曲振动特征吸收峰。从以上分析可知,由化学氧化合成法所制备的聚苯胺醌式结构明显,为掺杂本征态形式。

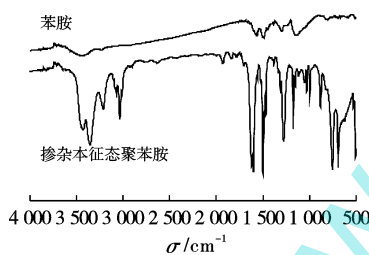


图 1 苯胺及掺杂本征态聚苯胺的红外光谱

2.2 复合钝化液配方优化

2.2.1 聚苯胺添加量

将不同量的聚苯胺分散液分别加入复合基础液中 (未加改性纳米 SiO_2 和水性自润滑剂 E-846), 将其涂覆于镀锌板表面, 烘干固化后其表面导电性见表 1。从表 1 可以看出: 随着导电聚苯胺高分子的加入, 膜层导电性在一定范围内波动, 其表面电阻值在聚苯胺加入量为 1.5% 时最小, 具有较优良的导电性, 满足家电以及移动终端制造商通常要求钢板表面电阻 $\leq 1\ \text{m}\Omega$ 的要求; 聚苯胺分散液的加入能改善膜层的层间电阻值, 但随着聚苯胺加入量的增加其稳定性降低, 当加入量在 1.5% 时, 其层间电阻值较小, 导电性较好。故可以确定, 当在复合耐指纹液中加入 1.5% 的聚苯胺分散液

时, 膜层具有较好的导电性。

表 1 聚苯胺分散液用量对膜层导电性的影响

w (聚苯胺) / %	R (表面) / $\text{m}\Omega$	I (层间) / A	R (层间) / ($\Omega \cdot \text{mm}^2$)
0	0.048	0.532 2	566.95
0.5	0.045	0.681 4	301.58
1.5	0.040	0.747 5	217.88
2.0	0.044	0.716 6	255.08

2.2.2 改性纳米 SiO_2 添加量

图 2 为复合基础液中加入不同含量的纳米 SiO_2 分散液 (未加聚苯胺和水性自润滑剂 E-846) 时膜层表面的耐指纹性。从图 2 可以看出: 随着纳米 SiO_2 含量的增加, 膜层表面的色差值先增大后减小, 在 3% ~ 5% 范围保持稳定, 当其含量高于 5% 后色差值又逐渐增大再减小。本试验体系中纳米 SiO_2 的加入不仅影响膜层表面的耐指纹性, 还影响钝化液的黏度以及稳定性, 纳米 SiO_2 含量增大其黏度升高, 稳定性降低, 但含量较少时耐蚀性能达不到相关要求。由上可以看出体系中纳米 SiO_2 含量在 5% 时, 膜层色差值变化趋于稳定, 耐指纹性能较佳, 不会因黏度过高造成涂料聚沉。

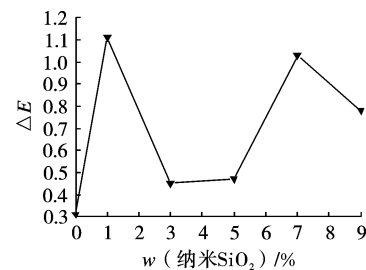


图 2 纳米 SiO_2 含量对膜层耐指纹性的影响

2.2.3 水性自润滑剂添加量

未加聚苯胺和改性纳米 SiO_2 , 水性自润滑剂 E-846 添加量分别为 0, 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7%, 0.9% 时, 钢板表面膜层的抗摩擦次数分别为 7, 21, 25, 25, 26, 30。可以看出, 随着润滑助剂含量的增加, 钢板表面的抗摩擦次数逐渐增加, 润滑剂含量增加到 0.5% 以后, 钢板表面出现明显摩擦痕迹时的摩擦次数不再发生大幅增加, 即摩擦性能没有大幅度的提高, 故可知 0.5% 为其最经济的添加量。需要指出的是, 润滑性不仅与后处理方式有关, 表面平整度对其影响也十分明显^[3]。

2.3 复合涂层表面的耐电化学腐蚀性

2.3.1 Tafel 极化曲线

图 3 及表 2 分别表示优化工艺得到的耐指纹复合转化膜盐水浸泡不同时间后的 Tafel 极化曲线及其分析数据。可以发现, 随着盐水浸泡时间的增长, 其自腐

蚀电位逐渐正移,但数值波动较小,说明膜层的抗盐水渗透能力较强,具有较好的耐腐蚀性。由腐蚀电化学原理知,在腐蚀电流密度同电极电位的变化未保持一致或变化不明显时,可以认为该种金属材料在介质中保持钝化状态。另外转化膜稳定性的高低可以认为是由处于钝化状态电流密度值的大小决定,转化膜越稳定,其电流密度越小,溶解速率也越慢^[4]。从上述数据可以看出,复合耐指纹转化膜的稳定性随着盐水浸泡过程的延长呈先增加后减小的趋势。相反地,极化电阻呈先减小后增加最后再减小的趋势,也印证了自腐蚀电流的变化规律。根据上述数据分析可知,耐指纹复合转化膜对盐水浸泡具有较强的抵抗能力,耐腐蚀能力较强^[5]。

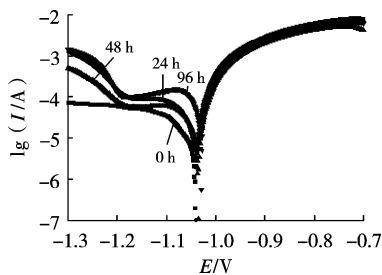


图3 盐水浸泡不同时间的 Tafel 极化曲线

表2 Tafel 极化曲线数据

t (盐水浸泡) / h	E (腐蚀) / V	J (自腐蚀) / ($A \cdot cm^{-2}$)	R (极化) / ($\Omega \cdot cm^2$)
0	-1.042	3.893×10^{-5}	964.6
24	-1.040	1.122×10^{-4}	480.0
48	-1.035	8.381×10^{-5}	600.1
96	-1.029	2.567×10^{-4}	181.7

2.3.2 交流阻抗谱

优化工艺所得的耐指纹复合转化膜在室温下 5% 盐水浸泡 0, 24, 48, 72 h 以后的电化学交流阻抗谱见图 4。从图 4a 可以看出,随着浸泡时间的延长,容抗弧的半径逐渐减小,膜层在此过程中已经遭到一定程度的破坏。结合交流阻抗 Bode 谱也可以看出,0.01 Hz 处,膜层阻抗逐渐降低,从开始的 30 000 Ω 降低至 5 000 Ω ,表明耐指纹复合转化膜在经过 96 h 盐水浸泡后表面抗盐水腐蚀能力依然很强,膜层未被穿透。从交流阻抗 Bode 谱相角可以看出,在高频端,随着频率的减小,其相角增大较快,盐水浸泡 48 h 以后在高频端出现的时间常数较 0 h 时变化较小,说明经 48 h 后盐水腐蚀依然发生在树脂层,未突破树脂封闭层与镀锌板表面的无机缓蚀层发生腐蚀反应,由此证明盐水浸泡对复合耐指纹膜层的破坏较小,膜层对腐蚀介质具有较好的抵抗能力^[5]。

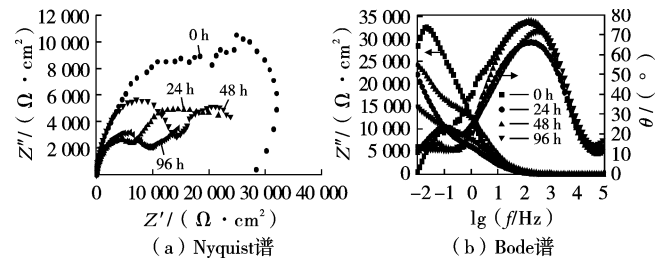


图4 盐水浸泡不同时间的交流阻抗谱

2.4 不同处理类型镀锌板的表面微观形貌

图 5 分别为未钝化镀锌板、单一树脂钝化膜以及复合耐指纹转化膜表面的 SEM 形貌。从图 5 可以看出:未钝化镀锌板表面凹凸不平,存在“陨坑”状痕迹;经过单一树脂以及复合耐指纹钝化液处理后的镀锌板表面较为光滑,在其表面形成一层光滑的保护膜,但是也可以发现单一树脂钝化膜表面存在明暗交替区域,明亮区域可能是膜层在烘干固化过程中水分蒸发、有机组分堆积较少造成的,由于其表面有机膜层较薄,对 Zn 元素的反射信号较强,表面均匀性较差;另外,复合无铬耐指纹膜层表面光滑致密,有机层的覆盖作用明显,且其中存在以交联及封闭剂形式出现的颗粒状聚集态纳米 SiO_2 ,其填充于复合无铬耐指纹膜层中间,增强了膜层的致密性及交联度。

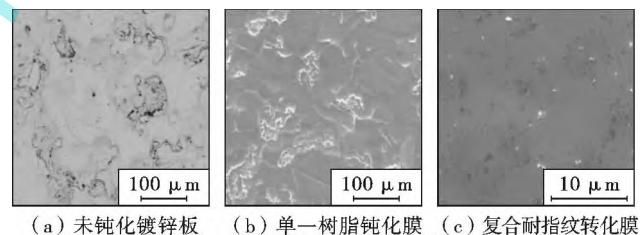


图5 镀锌板表面钝化前后的 SEM 形貌

2.5 不同处理类型镀锌板的表面起伏形貌及粗糙度

图 6 分别为未钝化镀锌板、单一树脂钝化膜、复合耐指纹转化膜表面原子力显微形貌;其 R_a (表面粗糙度) 值分别为 10.725, 22.743, 31.247 μm 。从图 6 可以看出:未钝化镀锌板表面出现一些“针刺状”突起,呈沟壑分布;单一树脂钝化镀锌板表面明显存在一层树脂膜,由于分布不均匀以及烘干固化过程中树脂之间发生积聚现象导致出现一些颗粒状物质;复合耐指纹转化膜由于其中加入的硅烷及相关添加剂在烘干固化过程中发生微观状态下的积聚交联作用,膜层表面粗糙度变大,表面光滑性降低^[6]。可见,膜层在烘干固化过程中发生脱水缩合,树脂、硅烷以及改性纳米 SiO_2 等发生交联积聚现象,其表面粗糙度虽然增大但交联度及致密性均有所增加,膜层抗腐蚀性能有所增强。

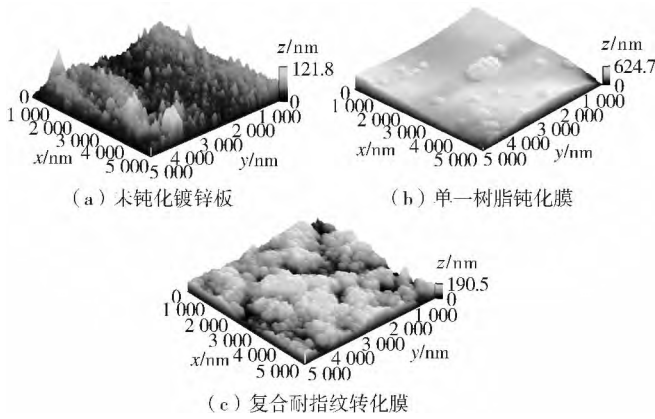


图6 镀锌板表面钝化前后的 AFM 形貌

2.6 复合耐指纹转化膜的成膜机理

复合耐指纹转化膜的成膜机理见图7。从图7可以看出:水溶性树脂与有机硅烷水解产生的硅醇之间发生交联反应,形成钝化膜层的骨架;金属氧化物和纳米 SiO₂ 等通过脱水缩合反应填充在膜层的空隙中,增加了膜层的致密性;在酸性体系中,聚乙烯醇水溶胶作为成膜稳定剂,其上具有的羟基与丙烯酸酯中的羰基形成氢键,增强了膜层的稳定性,同时又与树脂硅烷形成互穿网络结构,提高了膜层的耐盐雾及耐水性^[7];水性微晶蜡和聚四氟乙烯乳液等具有润滑作用的物质悬浮在涂层表面,在镀锌板冲压剪切过程中增加了其自润滑性能。成膜过程中,各物质之间相互协同,在镀锌板表面形成性能优良的复合无铬耐指纹膜层,提高了镀锌板的综合性能。

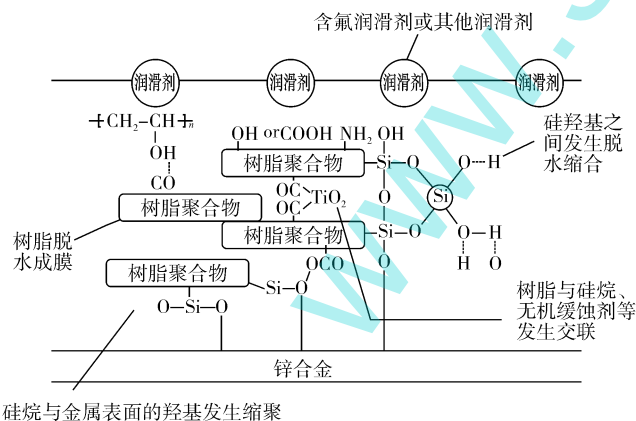


图7 复合耐指纹转化膜成膜机理图

3 结论

- (1) 采用化学氧化合成法制备出本征态聚苯胺,在正丁醇中形成预分散液加入复合基础液中,当本征态聚苯胺添加量为 1.5% 时,导电性能最好。
- (2) 当体系中纳米 SiO₂ 含量在 5% 时,膜层色差值

变化趋于稳定,耐指纹性能最好。

(3) 润滑添加剂的加入对膜层表面的抗摩擦性能增强显著,当其添加量为 0.5% 时,出现明显摩擦痕迹的次数较大,抗摩擦性能较好,之后继续增加其添加量时膜层抗摩擦性能提高不明显。

(4) 盐水浸泡对耐指纹复合转化膜层表面破坏较小,其对腐蚀介质具有较好的抵抗能力,烘烤固化过程有机质之间发生脱水缩合,树脂、硅烷以及改性纳米 SiO₂ 等发生交联积聚现象,使复合耐指纹转化膜表面粗糙度增加但其交联度及致密性均有所提高,膜层抗腐蚀性能增强。在烘烤固化成膜过程中,各物质之间发生协同作用,使镀锌板综合性能大为提高。

[参 考 文 献]

- [1] 汤晓东,陆伟星,田飘飘,等. 纳米 SiO₂ 及无机盐改性丙烯酸树脂-有机硅烷复合钝化膜的耐蚀性能[J]. 材料保护, 2014, 47(1): 17~20.
- [2] 李静萍,郑李纯,黎白钰,等. 硅溶胶/聚丙烯酸酯复合乳液的制备及其性能研究[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(6): 36~40.
- [3] 陆伟星,汤晓东,吴小红,等. 镀锌耐指纹板摩擦发黑影响因素分析[J]. 材料科技与设备, 2015, 11(1): 17~19.
- [4] Simões A M P, Carbonari R O, Di Sarli A R, et al. An environmentally acceptable primer for galvanized steel: Formulation and evaluation by SVET [J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 464~472.
- [5] 张旭明,刘春明,黄丽娟,等. 热镀锌钢表面乙烯基三乙氧基硅烷膜的腐蚀电化学行为[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(4): 147~151.
- [6] 潘琪. 镀锌钢板表面无机与有机复合无铬钝化研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2011: 35~36.
- [7] Bagherzadeh M R, Mahdavi F, Ghasemi M, et al. Using nanoemeraldine salt-polyaniline for preparation of a new anticorrosive water-based epoxy coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 68(4): 319~322.

[编辑: 郑 霞]

欢迎赐稿!
欢迎订阅!
欢迎刊登广告!