

热镀(铝)锌板表面钝化现状与紫外光固化技术应用趋势的分析

陆伟星^{1,2}, 伍林玲¹, 马春雨¹, 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

²上海梅山钢铁股份有限公司技术中心, 江苏 南京

Email: *zhangqf@ahut.edu.cn

收稿日期: 2021年8月10日; 录用日期: 2021年9月15日; 发布日期: 2021年9月22日

摘要

随着人们生活水平的不断提高, 对环保的要求也越来越严格, 热镀(铝)锌板因用传统方法热镀处理后处理液气味异常、环境污染严重, 并且对人体危害大, 因而其使用将受到严格的限制。而紫外光固化涂料作为一种环保涂料, 近年来受到了涂料行业的广泛关注, 本文通过对热镀(铝)锌板表面钝化现状的简要介绍和对紫外光固化技术的可行性分析, 发现紫外光固化涂料具有固化速度快、固化程度高、室温固化、无溶剂配方等优点, 能够在现有工艺系统中得到广泛使用。

关键词

热镀(铝)锌板, 表面钝化, 紫外光固化, 可行性分析, 工艺技术

Current Status of Surface Passivation in Hot-Dip Aluminum-Zinc Steel Plate and Analysis on the Application Trend of UV-Curable Technology

Weixing Lu^{1,2}, Linling Wu¹, Chunyu Ma¹, Qianfeng Zhang^{1*}

¹Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui

²Technology Center of Shanghai Meishan Iron Co Steel, Nanjing Jiangsu

Email: *zhangqf@ahut.edu.cn

Received: Aug. 10th, 2021; accepted: Sep. 15th, 2021; published: Sep. 22nd, 2021

*通讯作者。

文章引用: 陆伟星, 伍林玲, 马春雨, 张千峰. 热镀(铝)锌板表面钝化现状与紫外光固化技术应用趋势的分析[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(5): 294-304. DOI: 10.12677/hjct.2021.115039

Abstract

With the continuous improvement of people's living, the requirement standards for environmental protection are becoming more and more stringent. Due to the abnormal smell of the treatment solution after the traditional hot plating treatment, serious environmental pollution, and great harm to the human body, the use of hot-dip aluminum-zinc steel plate will be strictly restricted. As an environmentally friendly coating, UV-curable coatings have received extensive attention of the coating industries in recent years. Through a brief introduction to the current status of the surface passivation in hot-dip aluminum-zinc steel plate and analysis on the application trend of UV-curable technology, we have found that UV-curable coatings have the advantages of fast curing speed, high curing degree, room-temperature curing, solvent-free formulation. As a result, it can be widely used in the existing process system.

Keywords

Hot-Dip Aluminum-Zinc Steel Plate, Surface Passivation, UV-Curable, Feasibility Analysis, Process Technology

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

金属钝化是指在某种介质的作用下,金属表面由易被氧化腐蚀的状态转化为不易被氧化腐蚀的状态,从而达到降低金属的被腐蚀的速率的方法,金属在被钝化后,其表面会形成一层致密的膜层,这层膜就是我们通常所说的钝化膜,热镀(铝)锌材料因其具有一定的合金保护的电化学耐蚀性和光亮的表面而被广泛应用于汽车、家电、建筑等领域,为进一步提升板材表面性能,需要对热镀(铝)锌进行表面钝化的后处理,作为热镀生产的重要环节,后处理工艺为热镀(铝)锌板提供了优异的耐腐蚀性。

紫外光固化技术是一种在 UV 照射下,可以在较短时间内由液体变为固体,发生一系列化学和物理变化的技术,近年来,紫外光固化技术发展稳定,在整个涂料行业,紫外光固化涂料已经成为发展最快的领域之一,紫外光固化技术发展如此之快的主要原因是其自身的优势,以及人们对自身健康及环保方面的需求。

紫外光固化适用于目前冶金后处理领域节能减排的发展趋势,所以具有很大的应用发展空间,但是,目前还尚未见紫外光固化在热镀层金属板后处理方面的广泛推广应用,因此,本文主要通过对热镀(铝)锌板表面钝化现场生产工艺的不足,分析研究紫外光固化技术应用在热镀(铝)锌板后处理方面的可行性。

2. 热镀后处理现状

2.1. 热镀后处理液分类和使用现状

热镀锌、热镀(铝)锌材料因其具有一定的耐蚀性和光亮的表面,在建筑、汽车、家电等领域已得到广泛应用[1][2][3]。据统计,2017年度全国热镀锌和铝锌板材国内产量达一亿吨左右[4]。为进一步提升板

材表面性能,作为热镀生产的主要环节,后处理工艺提供的耐蚀性越来越显著;随着表面技术的不断进步,新型后处理膜不仅具有耐蚀性好的优点,还赋予了产品抗脱脂磷化、冲压润滑性、抗摩擦发黑等功能,这些功能对于用户后期加工和产品使用至关重要[5] [6] [7]。

热镀后处理包括钝化和耐指纹两类,其中钝化处理主要提供了一定的耐蚀性,在热镀锌、热镀铝锌制品的生产和运输过程中,指纹的痕迹会附着在金属制品的表面,这不仅影响了最终产品的美观,同时指纹部位容易出现生锈腐蚀等现象从而影响了产品的性能,耐指纹涂层材料的问世很好地解决了这一问题。随着全球家电制造、建筑、装饰等行业的日益壮大,对耐指纹钢材与铝材的需求量也节节攀升。而近年来,随着人们生活水平的不断提高,建筑、家装材料特别是厨卫等领域要提高耐用性、自清洁性,电子产品如电脑,液晶电视,智能手机等等普及率越来越广,人们对其环境、性能及外观的要求也越来越高[8]。

耐指纹产品分为两类,即含铬耐指纹产品[9]和无铬耐指纹产品[10],其中无铬耐指纹产品用于家电、电器等室内用途,含铬耐指纹产品用于室外建筑构件。六价铬属于剧毒品,对于环境和消费者身体健康存在重大危害,特别是欧盟于2003年至2006年前后分别颁布了《关于回收报废电子电器产品的指令》(WEEE)和《电子电器产品中有害物质限制使用的指令》(RoHS)等文件后,国内外对于含有六价铬产品的使用限制越来越严格,含有六价铬的原料在储运、废弃物处置方面已经面临的困难越发增大;然而,由于耐指纹层厚度仅有1~2 μm ,不含六价铬的涂层往往耐蚀性也难以满足使用要求。

无铬耐指纹产品耐蚀性较低,中性盐雾试验结果一般为96 h 腐蚀面积在0.25%~3%之间,含铬耐指纹产品耐蚀性较高,中性盐雾试验结果一般为120 h 腐蚀面积在0.50%~3%之间,含铬耐指纹产品的表面涂层含有水溶性六价铬,六价铬与热镀镀层接触时生成氢氧化铬薄膜,是其具有较高的耐蚀性和自修复性能的优势。耐指纹处理不仅进一步提升了耐蚀性,也赋予了板材耐指纹、涂装适配、冲压润滑等性能。

传统钝化方法使用铬酸盐钝化[11],铬酸盐钝化膜的耐蚀性好,具有自修复功能,但是六价铬对环境污染重,对人体危害大,其使用也受到了严格地限制,许多国家已明确限定了禁用期限和减用计划,其中欧盟已在2007年全面禁用(比如RoHS、WEEE、ELV等法规),其他如美日也在陆续制定相关法规,目前国内使用已经相对较少。目前多采用无铬钝化,当前无铬钝化的类型主要有硅烷类、树脂类、有机酸(如单宁酸、植酸等)、无机盐类(如钛锆盐型、钼酸盐型、钨酸盐型、硅酸盐型等)等钝化方式[12] [13] [14] [15]。市场上常见的产品有硅烷前处理剂、锆钛盐前处理剂、硅烷复合树脂前处理剂,它们的优点是环保,处理时间短、温度低、工艺简单、耐蚀性能较好[16] [17] [18]。耐指纹处理分为含铬耐指纹和无铬耐指纹处理两类,其中无铬耐指纹主要用于家电和电子电器产品,含铬耐指纹主要用于室外建筑产品,两者均以有机树脂为表面钝化膜主体。

2.2. 现场工艺特点与不足

除去淘汰边缘的铬酸钝化产品外,目前国内使用的各种后处理产品均为乳化液,后处理液主体为有机相的低聚物,固含量在10%~20%之间,采用加入大量表面活性剂的办法,使其稳定在水相中,由于同时还需要加入部分氨性或小分子有机添加剂,很多种类的后处理液气味异常,对于现场环境存在一定影响,操作时需要穿戴防护设备。

作为热力学不稳定体系,后处理乳化液的稳定性存在一定期限,一般在6个月左右,环境温度较高时3个月内就会发生凝聚现象,所以该乳化液保存时间较短,存在使用性能不够稳定的弊端,在这方面一些外资企业如帕卡、汉高公司等控制得稍好,其他二线企业,包括国内小厂稳定性更差些。为了满足生产要求,后处理液需要经常从生产方运送至企业,无铬后处理液作为普通化学品运输,含铬后处理液

作为危化品运输,在装运、储存管理方面都存在一些不便之处。

生产时,各种后处理液均采用辊涂涂敷加热风烘干方式进行涂装处理,按原液 100%使用,其中辊涂机为双辊式顺逆涂辊涂机,涂敷辊辊径为 $\phi 275$,辊子表面为聚氨酯橡胶,取液辊辊径为 $\phi 350$,辊子表面镀铬 $50\ \mu\text{m}$ 。热风温度 $160^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$,固化温度小于 100°C ,固化时间 15 s 左右。

在辊涂时,将后处理液存在盛液盘中,采用取样辊和涂覆辊将其涂覆在钢基板表面,由于后处理液固含量在 10%~20%左右,需要在 100°C 烘烤 15 秒钟左右,实现膜层的干燥,干燥时不仅耗费大量能源,处理液中各种小分子物质挥发对生产环境产生了较大影响,目前这一影响尚不作为环保控制因素,但随着国家对于环保要求趋严,今后可能将成为后处理生产中的限制性因素之一。

后处理膜厚度约为 1 微米左右,由于不同类型后处理乳液粘度、流动性存在差异,稳定地实现指定的技术性能,存在较大工艺调整难度。通过研究和试验,提升了辊系安装精度,建立爆辊预警系统;建立后处理斑迹、漏涂等缺陷控制技术。针对个性化后处理新品,优化 NW 耐指纹和铬酸钝化膜厚控制技术、230F 泡沫控制等个性化技术,确保各种耐指纹产品的辊涂、干燥过程的最佳,从而保证了产品质量的稳定性。

后处理的主要目标是提供金属基板表面的耐蚀性。目前,钝化处理后,采用标准盐雾试验时(GB/T 2423.17-2008),钝化产品可保证 72 h 盐雾试验后腐蚀面积不大于 3%,无铬耐指纹产品可保证 96 h 的耐蚀性,含铬耐指纹产品可保证 120 h 的耐蚀性。相比之下,膜厚为 10 微米左右的彩涂板通常能够保持 2000 h 左右的耐蚀性,我们认为,由于后处理乳液中大量表面活性剂的存在,导致成膜后出现较多空隙,是膜层耐蚀性难以大幅度提升的主要原因之一。

2.3. 热镀后处理废液及其处理

在后处理工艺切换时,有废液产生,以当前上海梅山钢铁热镀板材产能(约 40 万吨)而论,每年产生废液约为 50 吨。废液中含有大量有机物和较多六价铬。随着国内对于环保要求的提高,含铬废液外部单位已经无法处理,从而会影响到生产的顺利运行,在目前的文献中,生物或者生化处理方法均不能完全确保废液的无害化[19][20][21]。通过研究,制定了将废液中六价铬还原后,作为烧结用污泥造球液体原料的工作方案。只是初步局部范围内完成了六价铬处理装置的设计、制造、调试和应用,处理后废液外检表明,低于饮用水六价铬含量标准。将处理后废液作为污泥造球原料,最终返烧结使用。这一研究在国内首家实现了含铬后处理废液的厂内无害化处理,确保了含铬耐指纹、含铬钝化等产品正常生产,也践行了钢铁企业以上海梅山钢铁为代表作为城市钢厂的环境承诺。

3. 紫外光固化在钢板的特色优势

紫外光固化涂料是一种受紫外光照射后,能够在较短时间内发生物理和化学变化的涂料。与传统的自然干燥和热固化涂料相比,紫外光固化涂料具有固化速度快、节省能源、涂膜性能优良、对基材适用范围广以及不含挥发性高的溶剂等特点,能够有效减少 VOCs 的排放。紫外光固化涂料工业自 20 世纪 70 年代投入市场以来,发展相对稳定,已成为整个涂料行业发展最快的领域之一。紫外光固化涂料已广泛应用于金属、塑料、玻璃、纸张、木材等各种材料的表面防护[22][23][24][25][26]。紫外光固化技术发展如此之快的主要原因是其自身的优势,以及人们对于自身健康及环保方面的需求。

3.1. 紫外光固化涂料的特有优势

1) 快速固化。紫外光固化技术利用来自辐射源的光子能量形成反应性物质,例如自由基或阳离子,其可引发单体和低聚物的快速链增长聚合,紫外光固化涂料的固化时间为数秒或数十秒,最快可在

0.05~0.1 s 的时间内固化。

2) 室温固化。在紫外光固化过程中不需要加热, 因此总能耗低于热启动的固化过程。

3) 节省空间。与热固性烘烤炉相比, 紫外光固化需要更小的固化单元, 节省了建筑空间。

4) 无溶剂配方。降低溶剂的排放是紫外光固化涂料应用的一个重要原因。一般来说, 该配方不含溶剂, 挥发性有机化合物的排放量可以忽略不计。

5) 适应性广。光固化产品可适用于多种基材, 如纸张、木材、塑料、金属、皮革、石材、玻璃、陶瓷等, 一些热敏感材质(如纸张、塑料或电子元器件等)尤其适用。

3.2. 紫外光固化在镀锌(铝)钢板后处理领域的领用

目前, 工程上所用的热镀后处理钝化液中含有的主要成膜物质为水性树脂和有机硅烷类物质等, 通过高温烘烤的方式在钢板表面形成均匀致密的钝化膜[27]。这种固化方式能耗较大且会产生大量的废水, 不符合新工艺环境保护下的节能减排的原则。尽管紫外光固化技术开发比较早, 并且是一种具有成本低、环保节能、实用性强等众多特点的新型技术, 但是目前还尚未见紫外光固化在热镀层金属板后处理方面广泛推广应用的研究报道, 因其适用于目前冶金后处理领域节能减排的发展趋势, 所以具有很大的应用发展空间, 但目前还有许多问题尚亟待解决。

4. 可行性分析

对紫外光固化涂料的原理以及当前国内外技术能力进行分析, 鉴于其在节能环保方面的优势, 在热镀后处理方面具有应用前景, 但仍需就其与产线的适配性和能达到的技术性能作进一步研究和试验。

4.1. 紫外光固化原理

涂料通常以液体形式存在, 其中包含小分子低聚物、活性稀释剂和引发剂等, 传统的热固化过程(如图 1), 是涂料中的引发剂在加热后, 分解为自由基, 以液体形式存在的小分子低聚物与自由基反应, 使得液相体系在极短时间内聚合、交联、固化, 进一步地, 以达到表面涂覆致密的效果。

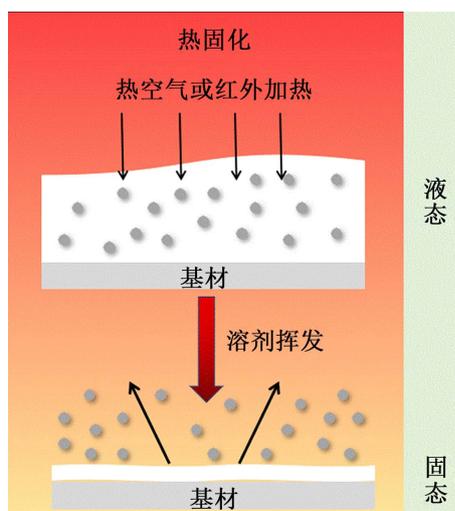


Figure 1. Schematic diagram of thermal curing film formation process

图 1. 热固化成膜过程示意图

紫外光固化(如图 2)则是在紫外区域内一定范围波长的紫外光的辐射下, 涂料中的光引发剂分解为自

由基或阳离子，与树脂中不饱和基团发生交联作用，导致光固化树脂和活性稀释剂分子中的双键形成共轭-自由基体系，进而发生连续聚合反应，从而相互交联成膜。其各组分的常用含量大致如下：树脂 30%~50%，活性稀释剂 40%~60%，光引发剂 1%~5%，助剂 0%~2%。

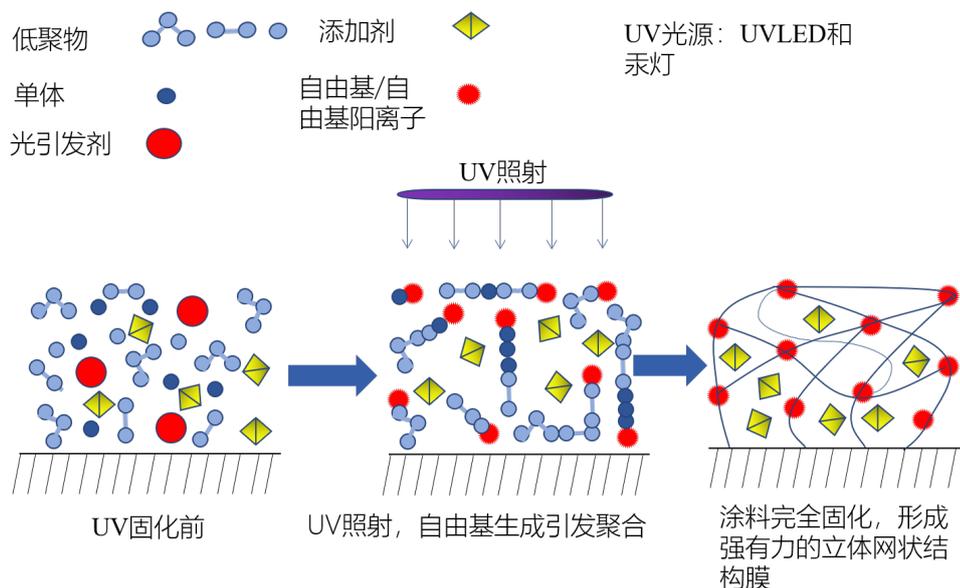


Figure 2. Schematic diagram of UV-curing film formation process
图 2. 紫外光固化成膜过程示意图

紫外光固化所使用的低聚物原料是含有不饱和官能团的小分子聚合物，包括环氧丙烯酸树脂，聚氨酯丙烯酸树脂等。光引发剂多为苯偶姻及其衍生物、苯乙酮衍生物和一些在紫外光照射下能分解出自由基或阳离子的物质。

4.2. 紫外光固化涂料与当前后处理原料与工艺的异同

目前热镀后处理原料包括无机后处理和有机后处理两类，无机后处理主要包括镀锌的含铬钝化，主成分为铬酸盐；镀铝锌的无铬钝化，主成分为钨酸盐或钼酸盐；其余钝化、耐指纹和自润滑产品主成分均为有机物，以丙烯酸酯树脂为主，并有部分为环氧树脂，同时含有一定数量的有机硅、钨酸盐和钛酸盐等，与紫外光固化所用低聚物原料基本一致。但目前后处理液是水基产品，有效成分即固含量在 15% 左右。在引发剂方面，目前采用了热引发剂，主要是一些偶氮化物、过氧化物等，与紫外光固化所采用光引发剂的作用机理是完全不同的。

在固化工艺方面，目前采用双辊涂和高频加热固化的方式，能够满足大生产需求，但辊涂膜厚均匀性尚不十分理想；固化过程需要将涂液中所有水分(占 85%)蒸发，能耗较大；固化时温度在 100℃ 左右，涂液中小分子有机物和氨类挥发性物质易析出，对周边生产环境存在一定影响；当不同钝化液切换时，需要排出废液，单次切换消耗约为 300 Kg，年废液在约 50 吨左右，且废液到目前为止还没有恰当的环保化处理方式。紫外光固化和烘烤设备相比，紫外光固化设备较为集约化，设备占用空间小，采用喷涂或者印涂的方式，膜厚较为均匀，涂液中所有成分均进入涂层，固化速度快，能耗小(约为热固化的十分之一)，由于不含水，相同膜厚时涂液消耗为传统的 20% 以下。由于不加热，易挥发有机物(VOC)排放低；但目前紫外光只用于涂料，固化膜层较厚，一般在 6 μm 以上，而后处理膜层厚度一般在 1 μm 左右。

4.3. 后处理紫外光固化涂料的设计

紫外光固化是一种比较先进的材料表面处理技术，其最为显著的特点是固化速率快，是各类涂料中干燥固化最快的涂料；辐射固化成膜率为 100%，没有挥发性有机溶剂排放，故对大气无污染，有利于环境保护；紫外光固化为光源照射，无需蒸发溶剂和加热基材，其能耗一般仅为热固化的 10%~20%。并且由于紫外光固化成膜率高，减少了溶剂损失，可以降低产品成本；涂装工艺较为容易实现，且占用空间较小。目前在热镀锌板表面后处理方面尚未使用紫外光固化的主要原因是，尚未有商品化的紫外光固化后处理产品出现。但鉴于紫外光固化在成本、性能、特别是环保方面的优势，预计在近期内，用于后处理的紫外光固化产品就会逐步研制成功。该产品研究的要点是要将现有的后处理涂料的配方进行改进，首先要将热固化引发剂改为光固化引发剂，其次要对原配方中的其他组分进行改性，最后改进后的新配方既要满足现有的施工条件又要确保涂层具有优良的性能。

4.4. 需要确认的能力

作为一种新型的金属表面后处理方式，紫外光固化体系在上海梅山钢铁投入应用，需要确认其能力可以满足热镀后处理产品性能的要求，并能够在现有工艺系统实现。

4.4.1. 产品的性能

热镀后处理产品的性能要求以耐蚀性为主，一般需要达到盐雾试验 72~96 h，此外，还有可涂装性、耐摩擦、抗黑变、耐酸碱等要求。紫外光固化涂料的基体于现有钝化液基本一致，故上述性能指标以到目前使用普通耐指纹产品的性能为目标，可在实验室采用标准方法进行检验。

另外，所有后处理产品均有储存稳定性指标，作为一种新型的后处理产品，储存稳定性应不小于 6 个月。

4.4.2. 成本

同等膜厚下，紫外光固化涂料的消耗量约占当前水基涂料的六分之一到八分之一之间，其储运、涂装、干燥和废液处理成本明显低于水基涂料，目前水基耐指纹产品的价格为 40~50 元/kg 之间，从降本增效考虑，光固化涂料的价格不宜高于 280~300 元/Kg。

4.4.3. 涂装干燥工艺

在不更改现有工艺装备位置的情况下，可用作紫外光固化试验的空间是有限的，涂装和干燥设备均必须做到集约化。另外，与普通漆膜最小 6 g/m² 不同，后处理膜厚度一般在 1 g/m² 左右，涂覆系统需要在控制该膜厚时仍能保持一定的均匀性。

紫外光固化理论固化时间为 0.05~10 s，与涂料种类、膜厚、光源波长、基材反射率和光照强度有关，需要针对具体工艺条件开展有针对性地试验改变，热镀最高速度在 180 m/min 左右，所安装的紫外光系统应能保证在涂装后快速固化。

5. 初步计划方案

5.1. 附着力

要想获得好的钝化效果首先需要解决的问题就涂层与金属基体之间的附着力问题，我们可以利用传统附着机理来提高有机涂层和钢铁基板之间的附着力，根据 Sharpe 和 Schonhorn 等提出的吸附理论，两材料的界面紧密接触，分子或原子在界面层互相吸附产生附着力，力的主要来源是分子间作用力，包括氢键和范德华力以及路易斯酸碱相互作用[28]。由于暴露在空气中的钢板表面会有大量的羟基附着，因此

能和钢板表面羟基形成氢键的基团都可以提高附着力，如羟基、氨基等。但是这种力对于层间附着力的提升没有理论上的大，因此需要基团与钢板表面反应成键来大幅度提高涂层和基板间的附着力。单体或者树脂上带有的羧基和磷酸基团可以同钢板表面的镀锌层反应形成微腐蚀，从而在涂层和钢板间形成稳固的共价键，从而可大大提高涂层和钢板间的附着力[29]。同时环氧化物在开环聚合之后会形成端羟基，同钢板表面形成氢键的作用，并进而导致共价键地形成，从而提高附着力。

5.2. 固化速度

在固化速度方面，自由基光固化速度较阳离子光固化速度快，但自由基光固化受氧阻聚影响较大，且固化程度不高。而阳离子光固化基本不受氧阻聚影响，同时阳离子光引发剂在光照下既能产生超强酸引发环氧化物开环聚合反应又能产生自由基引发双键聚合反应，提高光固化速度。由此可见自由基光引发剂和阳离子光引发剂存在两者之间显著的协同效应，可以大大提高自由基—阳离子混杂体系的光引发效率。在此基础上同时采用紫外光—热双重固化，使深层和曲面或背光处也可以固化，并很可能提高涂层的附着力的同时，也会大大地提高固化速度[30] [31] [32]。

5.3. 固化体积收缩

在固化收缩方面，自由基光聚合中，单体和低聚物的距离由固化前的范德华力作用距离变化为固化后的共价键距离，因此体积收缩较大造成附着力较差(如图 3(a))。而阳离子光聚合反应中，环氧化物间的距离也是由固化前的范德华力作用距离变化为固化后的共价键距离，但是环氧化物开环时形成的结构单元尺寸大于单体分子(如图 3(b))。因此，自由基—阳离子混杂光固化体系可以有效的降低体积收缩增大附着力。

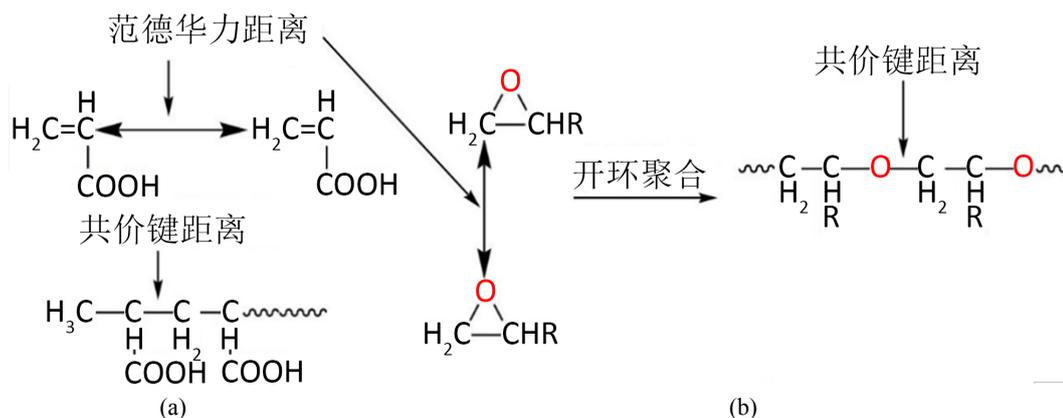


Figure 3. Volume changes in radical and cationic photopolymerization

图 3. 自由基和阳离子光聚合反应中体积变化

5.4. 耐蚀性能

5.4.1. 紫外光固化涂层耐蚀机理

热镀(铝)锌钢板钝化层其主要作用是防止钢板在运输、贮存、加工过程中被氧化而腐蚀，使钢板表面白锈或产生黑变，从而影响钢板的使用性能。因此，钝化层的耐蚀性能也是评价钝化液性能好坏的重要指标。腐蚀的三要素是水、氧和离子，要想得到高的耐蚀性能，最简单的办法就是降低水和氧的透过速率(研究证实，离子透过膜层比水和氧要慢的多)。采用自由基—阳离子混杂光固化体系，可以很好地提高涂层的交联密度，从而大大地降低水和氧的透过速率。体系中的自由基组分和阳离子组分在紫外光照射

后交联形成网状结构,在此过程中两张网络会相互穿插形成自由基-阳离子互穿网络(如图4),可以大大地提高涂层的交联密度。同时体系中的无机纳米填料可填充在网络的孔隙中,进一步地阻止水和氧的通过。

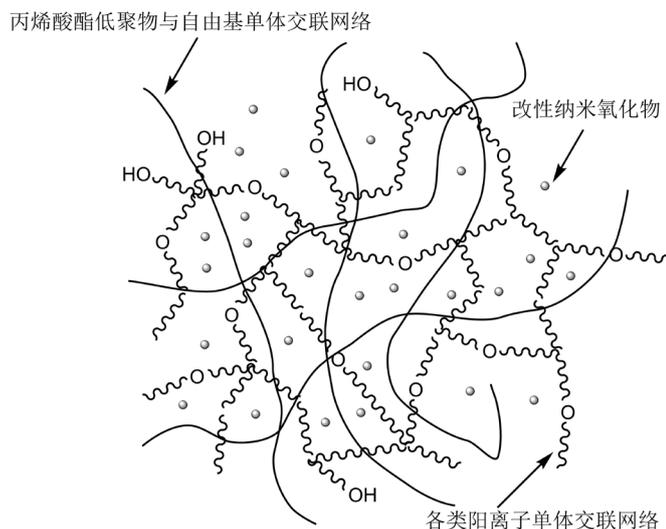


Figure 4. Radical cationic interpenetrating network

图4. 自由基阳离子互穿网络

5.4.2. 利用电化学阻抗谱技术(EIS)研究涂层耐蚀行为

电化学阻抗谱技术(EIS)是对研究体系施加一个小振幅正弦交变扰动信号、收集体系的响应信号、测量其阻抗谱或导纳谱,然后根据数学模型或等效电路模型对此阻抗谱或导纳谱进行分析、拟合,以获得体系内部的电化学信息的一种方法[33]。目前,EIS技术已经发展成为有机涂层涂覆金属体系的耐腐蚀行为研究的最主要方法之一[34][35][36][37]。在EIS测试中所施加的扰动信号比较小,被认为不会对样品体系的性质造成任何不可逆的影响,所以EIS可以原位测量涂层电容、涂层电阻、涂层金属界面双电层电容、电荷转移电阻等与涂层金属体系性能及涂层破坏失效过程有关的电学参数值[38]。

6. 结论

紫外光固化涂料由于其在镀锌(铝)板上的快速固化、室温固化、无溶剂配方等固有优势,在过去的几十年里得到了稳步的发展,目前在木器涂刷、通信工业、家电制造、建筑等领域已有成功的应用,未来应开发更为广泛的应用领域,尤其是在镀层钢板无铬钝化领域,我们要全力解决紫外光固化涂层钢板的固化速度、体积收缩及附着力问题,对涂料各组分不断优化,提升其性能,有望将紫外光固化涂料彻底取缔传统固化涂料,在现有工艺系统中得到广泛使用。

参考文献

- [1] 胡华东,李洪翠,高广洲,查凯,张磊,王乐. 高端家电用热镀锌耐指纹钢板产品开发[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(2): 161-165.
- [2] 张林阳,郑虹,陈兵华,宋庆军,陈学罡,彭其飞,邵亮,吕岩,丁奇. 汽车热镀锌钢板激光搭接焊与电阻点焊接头拉剪性能对比研究[J]. 汽车工艺与材料, 2020(2): 13-17.
- [3] 李晓峰. 家电用无铬耐指纹热镀锌钢板性能检测及优化[C]//中国金属学会. 2014年全国轧钢生产技术会议文集(上). 中国金属学会, 2014: 280-284.
- [4] 谢英秀,金鑫焱,王利. 宝钢热镀锌钢板的开发与展望[J]. 宝钢技术, 2017(1): 1-6+11.

- [5] 刘李斌, 康永林, 宋仁伯, 蒋光锐, 商婷, 滕华湘. 1000MPa 级超高强度热镀锌钢板耐腐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(10): 723-730.
- [6] 杨洪刚, 吕家舜, 徐闻慧, 李锋, 武婷玉, 姜效军. 镀锌板的腐蚀变色机理分析[J]. 材料保护, 2019, 52(11): 13-16.
- [7] 马源, 杨家云, 戴毅刚. 高耐蚀型热镀锌钢板冲压后表面特性及耐蚀性研究[J]. 宝钢技术, 2016(2): 9-12+16.
- [8] 李晓东, 汤晓东, 汪亚楠, 赵云龙, 张千峰. 热镀锌钢板无铬自润滑钝化膜的成膜机理及性能[J]. 材料保护, 2016, 49(4): 4-6+32.
- [9] 蔡明. 马钢建筑用热镀锌有铬耐指纹彩涂板的试验研究[J]. 安徽冶金, 2013(3): 5-7+57.
- [10] 杨兴亮, 汤晓东, 汪亚楠, 赵云龙, 张千峰. 自润滑及高导电型无铬耐指纹复合转化膜的制备与性能[J]. 材料保护, 2016, 49(3): 47-51.
- [11] Zhang, X., Sloof, W.G., Hovestad, A., van Westing, E.P.M., Terryn, H. and de Wit, J.H.W. (2005) Characterization of Chromate Conversion Coatings on Zinc Using XPS and SKPFM. *Surface and Coatings Technology*, **197**, 168-176. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.196>
- [12] Almeida, E., Fedrizzi, L. and Diamantino, T.C. (1998) Oxidising Alternative Species to Chromium VI in Zinc-Galvanised Steel Surface Treatment. Part 2—An Electrochemical Study. *Surface and Coatings Technology*, **105**, 97-101. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00476-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00476-9)
- [13] 田丰, 赵婧, 邱龙时, 潘晓龙. 镀锌钢板钼酸盐钝化膜防腐性能研究[J]. 世界有色金属, 2019(15): 134-136.
- [14] Jaén, J.A., Araúz, E.Y., Iglesias, J. and Delgado, Y. (2003) Reactivity of Tannic Acid with Common Corrosion Products and Its Influence on the Hydrolysis of Iron in Alkaline Solutions. *Hyperfine Interactions*, **148**, 199-209. <https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000003781.45888.28>
- [15] Wilcox, G.D. and Wharton, J.A. (1997) A Review of Chromatefree Passivation Treatments for Zinc and Zinc Alloys. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **75**, B140-B142.
- [16] Zhu, D. and van Ooij, W.J. (2004) Corrosion Protection of Metals by Water-Based Silane Mixtures of Bis-[Triethoxysilylpropyl] Amine and Vinyltriacetoxysilane. *Progress in Organic Coatings*, **49**, 42-53. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.08.009>
- [17] 许哲峰. 自润滑型无铬钝化涂层成膜机制及润滑性能研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [18] van Ooij, W.J. and Zhu, D. (2001) Electrochemical Impedance Spectroscopy of Bis-[Triethoxysilylpropyl]-Tetrasulfide on Al 2024-T3 Substrates. *CORROSION*, **57**, 413-427. <https://doi.org/10.5006/1.3290365>
- [19] Tu, J., Zhao, Q., Wei, L. and Yang, Q. (2012) Heavy Metal Concentration and Speciation of Seven Representative Municipal Sludges from Wastewater Treatment Plants in Northeast China. *Environmental Monitoring and Assessment: An International Journal*, **184**, 1645-1655. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2067-x>
- [20] 胡海祥. 重金属废水治理技术概况及发展方向[J]. 中国资源综合利用, 2008, 26(2): 22-25.
- [21] Zeiner, M., Rezic, T. and Santek, B. (2010) Monitoring of Cu, Fe, Ni, and Zn in Wastewater during Treatment in a Horizontal Rotating Tubular Bioreactor. *Water Environment Research*, **82**, 183-186. <https://doi.org/10.2175/106143009X442907>
- [22] 倪维良, 虞嘉, 王李军, 王留方, 朱亚君, 张睿. 玻璃涂料的发展现状及研究进展[J]. 涂料技术与文摘, 2017, 38(5): 50-54.
- [23] 袁腾, 商武, 王邦清, 等. 塑料用聚酯型聚氨酯丙烯酸酯光固化涂料性能研究及配方优化设计[J]. 涂料工业, 2014, 44(3): 54-59.
- [24] Kunst, S.R., Beltrami, L.V.R., Cardoso, H.R.P., Menezes, T.L. and de Fraga Malfatti, C. (2014) UV Curing Paint on Hybrid Films Modified with Plasticizer Diisodecyl Adipate Applied on Tinplate: The Effects of Curing Temperature and the Double Layer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 19216-19227. <https://doi.org/10.1021/ie503469g>
- [25] Lutz, A., Otto, V.D.B., Van Damme, J., Verheyen, K., Bauters, E., De Graeve, I., et al. (2015) A Shape-Recovery Polymer Coating for the Corrosion Protection of Metallic Surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 175-183. <https://doi.org/10.1021/am505621x>
- [26] Senani, S., Campazzi, E., Villatte, M. and Druez, C. (2013) Potentiality of UV-Cured Hybrid Sol-Gel Coatings for Aeronautical Metallic Substrate Protection. *Surface and Coatings Technology*, **227**, 32-37. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.051>
- [27] 王滕, 柴立涛, 李伟刚. 镀铝板用耐高温型无铬钝化结合机理及性能[J]. 中国冶金, 2019, 29(12): 45-50+68.
- [28] Posner, R., Sundell, P.E., Bergman, T., Roose, P., Grundmeier, G., Heylen, M., et al. (2018) UV-Curable Polyester Acrylate Coatings: Barrier Properties and Ion Transport Kinetics along Polymer/Metal Interfaces. *Journal of the Elec-*

trochemical Society, **158**, C185-C193.

- [29] Malucelli, G., Gianni, A.D., Deflorian, F., Fedel, M. and Bongiovanni, R. (2009) Preparation of Ultraviolet-Cured Nanocomposite Coatings for Protecting against Corrosion of Metal Substrates. *Corrosion Science*, **51**, 1762-1771. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.026>
- [30] 沈会杰, 张磊, 黎厚斌. 热—光双重固化涂层对金属表面附着的影响[J]. 广东化工, 2015, 42(2): 63-64.
- [31] 王少峰, 范云鹰, 雷玉娟. 无铬钝化机理研究及发展现状[J]. 材料保护, 2019, 52(8): 138-143+181.
- [32] 庄祥英. 浅谈紫外光固化涂层[J]. 广东化工, 1994(4): 38-40.
- [33] 曹楚南. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [34] 刘倜, 胡吉明, 张鉴清, 曹楚南. 基于高频电化学阻抗谱测试的涂层防护性能评价方法[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 325-328.
- [35] 胡吉明, 张鉴清, 谢德明, 曹楚南. 环氧树脂涂覆 LY12 铝合金在 NaCl 溶液中的阻抗模型[J]. 物理化学学报, 2003, 19(2): 144-149.
- [36] Romano, A.P., Olivier, M.G. (2015) Investigation by Electrochemical Impedance Spectroscopy of Filiform Corrosion of Electrocoated Steel Substrates. *Progress in Organic Coatings*, **89**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.021>
- [37] Yuan, X., Yue, Z.F., Liu, Z.Q., Wen, S.F., Li, L. and Feng, T. (2016) Comparison of the Failure Mechanisms of Silicone-Epoxy Hybrid Coatings on Type A3 Mild Steel and 2024 Al-Alloy. *Progress in Organic Coatings*, **90**, 101-113. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.10.004>
- [38] 陈伟, 蒋梅燕, 伍廉奎, 等. 硅烷改性聚合物防护涂层的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(1): 85-89.