

# $Ra$ 及 $R_{pc}$ 对无铬耐指纹热镀锌板表面性能的影响

胡燕慧, 张浩, 滕华湘, 李洁, 商婷, 刘光明

(首钢技术研究院, 北京 100043)

**摘要:** 目的 研究热镀锌板表面平均粗糙度  $Ra$  和峰值数  $R_{pc}$  对无铬耐指纹热镀锌板表面耐指纹性、耐腐蚀性和涂装性的影响。方法 将  $Ra=0.6 \sim 1.1 \mu\text{m}$  和  $R_{pc}=55 \sim 100$  的热镀锌板制成耐指纹板, 采用 X 射线光电子能谱仪分析其组成, 采用分光光度计分析其耐指纹性, 采用硫酸铜混合溶液滴定和盐雾试验方法检测其耐腐蚀性, 采用涂漆和冲击实验检测其涂装性。结果 耐指纹膜和锌层表面形成  $\text{Si—O—Zn}$  金属键, 耐指纹膜除了物理结合, 还通过化学键合的方式与锌层表面结合。在充分交联固化和化学键合的情况下, 无铬耐指纹热镀锌板耐指纹性不受热镀锌板  $Ra$  和  $R_{pc}$  的影响; 热镀锌板  $Ra$  值越低, 耐腐蚀性越好; 耐指纹膜单位质量为  $1.1 \text{ g/m}^2$ ,  $Ra \leq 1.1 \mu\text{m}$  时, 耐指纹板 72 h 盐雾试验白锈面积不大于 5%; 热镀锌板  $R_{pc}$  值越高, 无铬耐指纹热镀锌板涂装性越好,  $R_{pc} \geq 80$  时, 耐指纹热镀锌板涂漆冲压后, 漆膜完好。结论  $Ra$  和  $R_{pc}$  对热镀锌板耐指纹性影响不大, 对耐磨蚀性和涂装性影响显著。

**关键词:** 无铬耐指纹热镀锌板; 平均粗糙度; 峰值数; 耐指纹性; 耐腐蚀性; 涂装性

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)09-0147-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.09.024

## Effect of Roughness and Peak Count on Surface Properties of Cr-free Anti-fingerprint Hot-dip Galvanized Steel Sheet

HU Yan-hui, ZHANG Hao, TENG Hua-xiang, LI Jie, SHANG Ting, LIU Guang-ming

(Shougang Research Institute of Technology, Beijing 100043, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To investigate the effects of average roughness ( $Ra$ ) and peak count ( $R_{pc}$ ) on fingerprint resistance, corrosion resistance and paint adhesion of Cr-free anti-fingerprint hot-dip galvanized steel sheets. **Methods** The anti-fingerprint steel sheets were made in lab, using hot-dip galvanized steel sheets with various  $Ra(0.6 \sim 1.1 \mu\text{m})$  and  $R_{pc}(55 \sim 100)$  values. The composition of the coatings was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The fingerprint resistance of anti-fingerprint sheets was tested with spectrophotometer. The corrosion resistance of sheets was tested by  $\text{CuSO}_4$  titration and salt spray tests. The paint adhesion of sheets was tested by painting and impacting tests. **Results** The results showed that  $\text{Si—O—Zn}$  metal bond formation reaction occurred between anti-fingerprint coating and zinc coating which bonded by physical and chemical bonding.  $Ra$  and  $R_{pc}$  of the hot-dip galvanized steel sheets had no effect on the fingerprint resistance of the anti-fingerprint sheets with full crosslinking-solidification and chemical bonding. Lower  $Ra$  of hot-dip galvanized steel sheets led to higher corrosion resistance for anti-fingerprint sheets. Area of white rust on anti-fingerprint sheets after 72 hours salt spray tests was greater than or equal to 5% when  $Ra \leq 1.1 \mu\text{m}$  and coating weight was  $1.1 \text{ g/m}^2$ . Higher  $R_{pc}$  of hot-dip galvanized steel sheets led to better paint adhesion for

收稿日期: 2015-05-14; 修订日期: 2015-06-03

Received: 2015-05-14; Revised: 2015-06-03

作者简介: 胡燕慧(1979—), 女, 河北人, 博士, 高工, 主要从事冷轧薄板产品研究。

**Biography:** HU Yan-hui(1979—), Female, from Hebei, Ph. D., Senior engineer, Research focus: cold rolled sheet development.

anti-fingerprint sheets. Paint adhesion of anti-fingerprint sheets was satisfactory when  $R_{pe} \geq 80$ . **Conclusion** The effects of  $Ra$  and  $R_{pe}$  is less on the finer resistance and is important on the corrosion resistance and paint adhesion.

**KEY WORDS:** Cr-free anti-fingerprint hot-dip galvanized steel sheet; average roughness; peak count; fingerprint resistance; corrosion resistance; paint adhesion

无铬耐指纹热镀锌板是在热镀锌板表面进行无铬耐指纹处理后得到的一种涂层板,其耐指纹性和耐腐蚀性等综合性能优良,而且完全不含 Cr,符合 RoHS 指令等国际环保法规要求,广泛应用于电脑、影视音响设备和电子产品的制造<sup>[1-2]</sup>。

耐指纹板的生产最早起源于日本,20 世纪 80 年代初开始商业化生产,基板最初为电镀锌板<sup>[3]</sup>。由于热镀锌板耐腐蚀性能优于电镀锌板,且具有低成本优势,近年来在国内市场的需求量越来越大<sup>[4]</sup>。

根据耐指纹板的运输、存储环境和用户冲压、涂装等生产工序的要求,耐指纹热镀锌板除了需要具备一定的力学性能外,还需要满足多种表面性能如耐指纹性、导电性、耐高温性、耐湿热性、耐腐蚀性、涂装性的要求<sup>[5]</sup>。其中,良好的耐指纹性、耐腐蚀性和涂装性是用户对耐指纹板的基本要求。

全无铬耐指纹热镀锌板的生产工艺流程为:开卷—焊接—清洗—退火—热浸镀锌—光整—耐指纹处理—卷取。其中,全无铬耐指纹涂料通过化学辊涂机涂敷到热镀锌板表面。目前市场上的无铬耐指纹涂料主要为复合树脂型耐指纹涂料,主要成分为水性树脂、纳米  $\text{SiO}_2$ 、缓蚀剂、硅烷偶联剂和蜡等<sup>[6-9]</sup>。

为使无铬耐指纹热镀锌板具有良好的表面性能,需要对膜的质量、固化条件和基板表面质量等进行控制和优化。目前,对膜的质量和 PMT 温度对耐指纹板表面性能的影响方面已进行了大量研究,但在热镀锌基板表面粗糙度轮廓对耐指纹板表面性能的影响方面鲜有报道<sup>[10]</sup>。本文研究反映热镀锌板表面粗糙度轮廓的两个主要参数——表面平均粗糙度( $Ra$ )和峰值数( $R_{pe}$ )对耐指纹板耐指纹性、耐腐蚀性和涂装性的影响,以指导耐指纹板生产和提高耐指纹板质量。

## 1 实验

取不同  $Ra$  和  $R_{pe}$  的 DX51D+Z 涂油热镀锌板,制成 200 mm×300 mm 的试样。各镀锌板  $Ra$  和  $R_{pe}$  值见表 1,数值采用 HOMMEL T-8000 表面粗糙度仪依据标准 GB/T 2523—2008 进行测量。本次实验热镀锌板生产过程中的光整机工作辊采用 EDT 毛化处理。

表 1 试样表面粗糙度和峰值数

Tab. 1 Surface roughness and peak count of hot-dip galvanized steel sheets

试样编号	$Ra/\mu\text{m}$	$R_{pe}$
1	1.1	100
2	1.1	80
3	1.0	60
4	1.5	55
5	0.6	69

采用 FC-4360 脱脂剂对镀锌板表面进行除油,采用 RDS4#线棒将无铬耐指纹液均匀涂敷于钢板表面,随后放入 100 ℃ 的电热鼓风干燥箱中保温 3 min 制成耐指纹板。无铬耐指纹液采购于某表面处理公司。采用 ARL9900 型 X 射线荧光光谱仪测量耐指纹干膜质量,各样片膜单位质量控制在  $(1.1 \pm 0.1) \text{ g/m}^2$  左右。

采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对耐指纹膜组分进行分析,以研究耐指纹膜与锌层表面的结合方式。采用奥林巴斯 OLS3100 激光共聚焦显微镜对耐指纹板表面三维形貌进行观察。

对耐指纹板的耐指纹性、耐腐蚀性和涂装性进行检测,检测方法如下。

1) 耐指纹性检测。耐指纹板表面均匀涂抹凡士林,10 min 后用纱布擦掉,采用 X-rite SP62 分光光度计测试涂凡士林前后板面色差  $\Delta E$ 。 $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ ,其中  $\Delta L$  为明度差值, $\Delta a$  为偏红绿度差值, $\Delta b$  为偏黄蓝度差值<sup>[11]</sup>。

2) 耐腐蚀性检测。一种是硫酸铜混合溶液滴定方法:取 6.2 g 分析纯  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 5 g 分析纯 NaCl,加去离子水至 150 mL,加入质量分数为 37% 的浓盐酸 2 mL。将 1 滴混合溶液滴到耐指纹板表面,用不低于 10 倍放大镜检查,出现第一个可确定的锈蚀点的时间记为  $t_1$ ,代表膜被点透蚀;第一个锈蚀点开始翻红的时间记为  $t_2$ ,代表点透蚀后膜被横向扩散腐蚀<sup>[12]</sup>。另一种是盐雾试验:在 Q-FOG CCT1100 盐雾箱中按照 JIS Z2371 标准进行 72 h 盐雾试验,考察表面锈蚀情况。采用日立 S3400N 钨灯丝扫描电镜对盐

雾试验后试样表面进行形貌观察和能谱分析。

3) 涂漆。选用天津辰光涂料厂氨基烘烤磁漆, 采用 RDS28<sup>#</sup> 线棒在耐指纹板表面进行均匀涂敷, 随后放入 150 ℃ 的电热鼓风干燥箱中保温 10 min。采用 EPK4100 涂层测厚仪测漆膜厚度, 将厚度控制在  $(20 \pm 2) \mu\text{m}$ 。

4) 涂漆附着力测试。采用 QJL 冲击试验机进行 6 J 冲击, 考察表面漆膜破裂剥离程度。

## 2 结果与分析

### 2.1 XPS 分析

图 1a 为试样 1 耐指纹处理后表面 XPS 全扫描谱, 其他试样的 XPS 检测结果与试样 1 类似。从结果看, 试样表面主要存在 C, O, Si 和 Zn 元素, 其中 Zn 元素信号较弱, 说明 Zn 层几乎被完全覆盖, 而 Si 特征峰的存在说明耐指纹膜已吸附到锌层表面。图 1b 中 Si2p 谱线的 101.96 eV 结合能与 Si—O—Zn 的结合能一致, 表明硅烷与锌层表面作用产生了 Si—O—Zn 键<sup>[13]</sup>。在涂敷过程中, 耐指纹涂料中的硅烷水解形

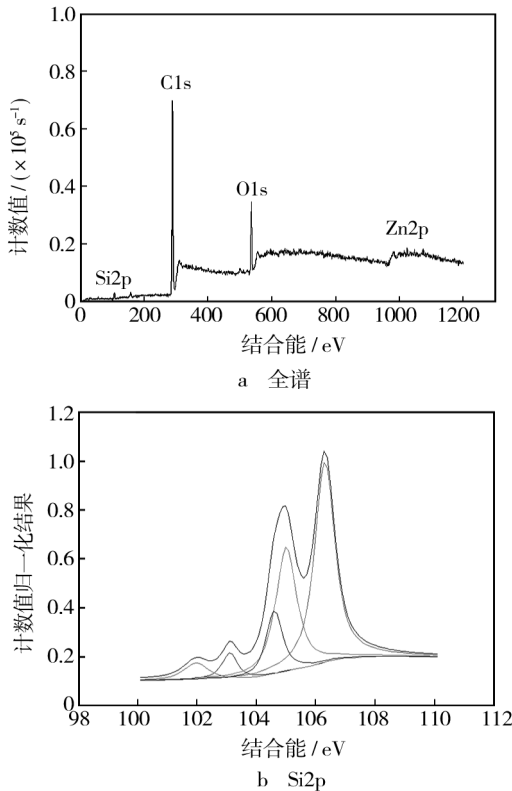


图 1 试样 1 耐指纹板表面 XPS 全谱及 Si 元素谱线及其分峰拟合谱

Fig. 1 XPS survey spectra and resolution of Si2p spectra for anti-fingerprint sheet 1: a) Full spectrum; b) Si2p spectra

成 Si—OH, Si—OH 在随后的加热固化过程中与锌层表面的 Zn—OH 形成共价的 Si—O—Zn 金属键<sup>[14]</sup>。这说明耐指纹膜除了物理结合还通过化学键合的方式与锌层表面结合。

### 2.2 耐指纹性检测

试样的耐指纹性检测结果如图 2 所示, 结果都符合一般家电厂商要求的色差  $\Delta E \leq 3$ 。未见粗糙度  $R_a$  和峰值数  $R_{pc}$  对色差  $\Delta E$  有明显的影响。这说明膜质量和 PMT 温度合适时, 水性树脂耐指纹涂料在镀锌板表面充分交联固化, 并与锌层形成共价键, 使耐指纹板具有优良的耐指纹性。

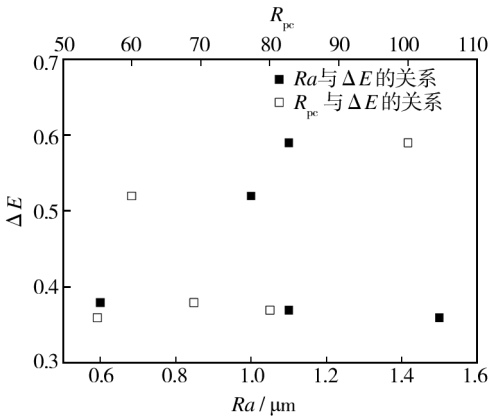


图 2 表面耐指纹性检测结果

Fig. 2 Fingerprint resistance results

### 2.3 耐腐蚀性分析

对试样表面进行  $\text{CuSO}_4$  混合溶液滴定,  $R_a$  值与点蚀时间  $t_1$ , 扩散腐蚀时间  $t_2$  的关系如图 3a 所示,  $R_{pc}$  值与  $t_1, t_2$  的关系如图 3b 所示。  $R_a$  值和  $R_{pc}$  值与 72 h 盐雾试验后试样表面白锈面积(白锈比例)的关系如图 4 所示。从结果看,  $R_a$  值越高,  $t_1$  和  $t_2$  越短。粗糙度较高的试样 4 表面白锈面积较大, 粗糙度最低的试样 5 表面基本没有出现白锈。滴定结果和盐雾试验结果显示: 热镀锌板  $R_a$  值越高耐指纹板耐腐蚀性越差,  $R_{pc}$  对耐指纹板耐腐蚀性基本没有影响。

耐腐蚀性实验中,  $R_a$  值较大的试样 4 在滴定试验和盐雾试验中都表现出较差的耐腐蚀性。在扫描电镜下对试样 4 盐雾试验后的白锈位置进行形貌观察和能谱分析, 结果见图 5 和表 2。结果发现, 白锈均发生在表面凸起即粗糙度轮廓峰的位置, 谷的位置腐蚀较轻。通过能谱分析, 发现凸起的位置大部分没有 Si 元素, 说明膜不连续或已发生了破坏, 凹坑即谷的位置有 Si 元素, 说明耐指纹膜还存在。表面平均粗

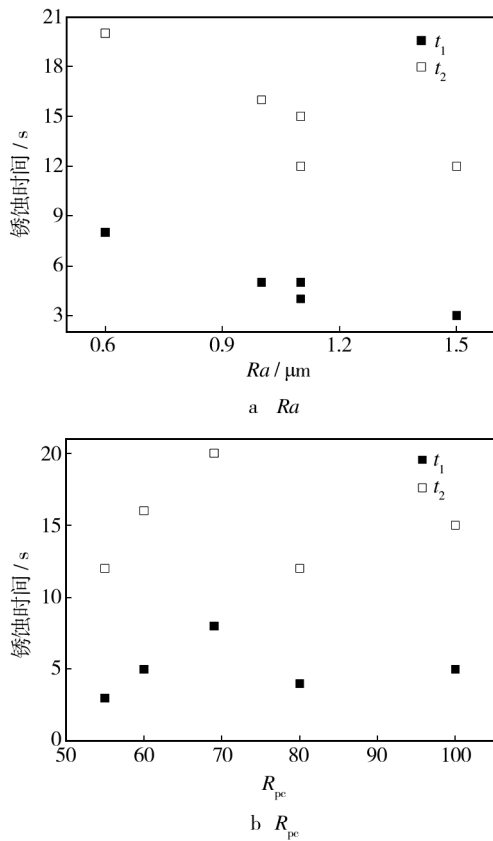


图3  $Ra$  值,  $R_{pe}$  值与滴定腐蚀时间的关系

Fig.3 Relationship between  $Ra$ ,  $R_{pe}$  and time before corrosion during titration

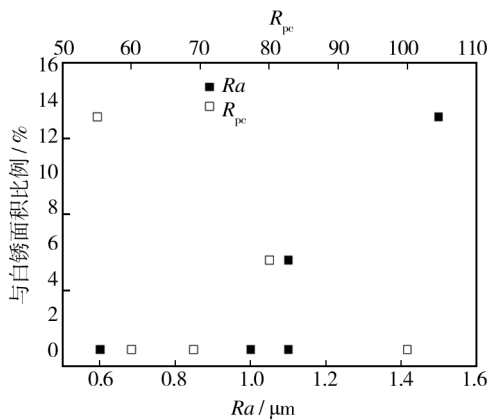


图4 72 h 盐雾实验后试样表面白锈面积与镀锌板  $Ra$  和  $R_{pe}$  的关系

Fig.4 Relationship between area of white rust after 72 hours salt spray test and  $Ra$  &  $R_{pe}$  of hot-dip galvanized steel sheets

糙度  $Ra$  值反映的是粗糙度轮廓偏距的大小,当  $Ra$  值较大时,表面峰值和谷值较大,耐指纹液涂敷后主要填充到谷的位置,峰处耐指纹膜较薄或不连续,成为易腐蚀的薄弱环节。在膜的质量一定时,为了提高耐

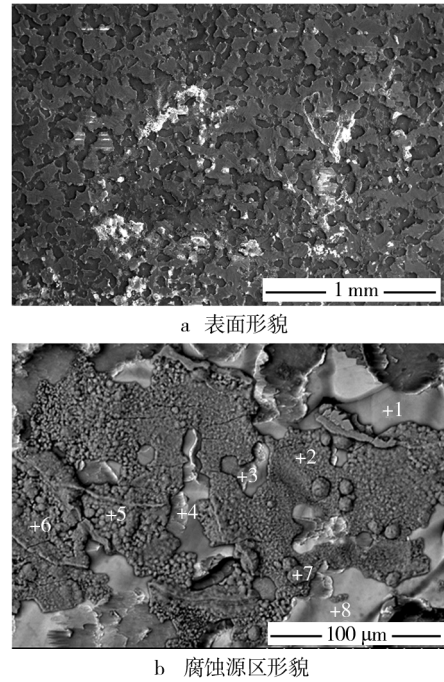


图5 4#试样盐雾实验后表面显微形貌

Fig.5 Micrographic characteristics for Sheet 4 after salt spray test: a) surface; b) corrosion origins

表2 试样腐蚀源区能谱点分析(以质量分数计)

Tab.2 Dot analysis with EDS for origins of corrosion

分析点	O	Si	Fe	Zn
1	11.17	2.86	—	85.97
2	36.15	—	—	61.95
3	14.31	4.17	1.35	80.17
4	13.86	4.23	1.00	80.92
5	34.60	—	0.99	62.37
6	31.32	—	1.54	65.74
7	34.25	—	—	64.27
8	9.77	2.79	—	87.44

指纹板的耐腐蚀性,应控制  $Ra$  在较低的水平。

## 2.4 涂装性分析

对试样涂漆后进行冲压实验,发现  $R_{pe}$  值较高的试样1和试样2冲压位置漆膜完整,而  $R_{pe}$  值较低的试样3—5,冲压位置漆膜都出现破裂和剥离,如图6所示。

从涂漆附着性试验结果看,  $R_{pe}$  值对涂漆附着性影响较大,  $R_{pe}$  值越高,涂漆附着性越好。采用激光扫描共聚焦显微镜对  $R_{pe}$  值不同的试样1,试样2和试样3耐指纹板试样表面进行观察,表面形貌如图7所



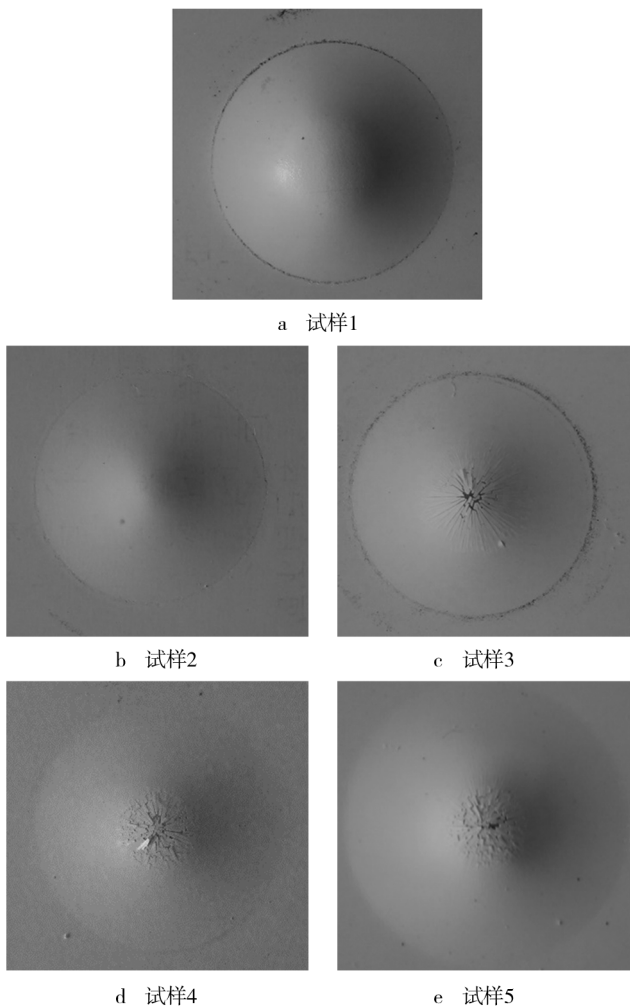


图 6 涂漆附着性试样表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of samples after paint adhesion test

示。由于耐指纹皮膜较薄,耐指纹板表面三维形貌反映的仍然是镀锌板粗糙度轮廓。从图 7 可以看出,当  $R_{pc}$  值较大时,峰和谷的数量都较多,因此涂漆时钢板表面与涂料的有效接触面积较大,钢板表面可以更均匀地积蓄更多的涂料,从而增加了漆膜与钢板表面的粘附强度。

热镀锌板表面粗糙度轮廓是光整机工作辊在带钢表面轧制时产生的,平均粗糙度和峰值数大小由轧辊表面的粗糙度和峰值数直接决定。轧辊表面形貌由毛化处理工艺决定,目前轧辊毛化处理技术有:喷丸毛化技术(SBT),电火花毛化技术(EDT)和激光毛化技术(LT)等。其中,EDT 工艺比较成熟,投资和设备运行成本相对较低,是目前生产耐指纹热镀锌板的钢厂普遍采用的轧辊毛化工艺<sup>[15]</sup>。为了生产耐腐蚀性和涂装性综合性能优良的耐指纹热镀锌板,必须在光整机工作辊毛化处理过程中,对毛化工艺进行优

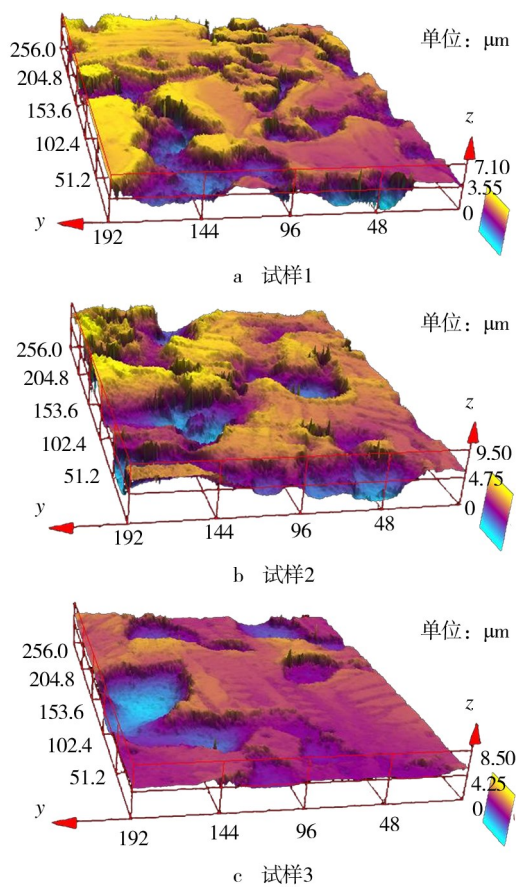


图 7 不同试样表面的三维形貌

Fig. 7 Three-dimensional images for surface of different samples

化,同时对工作辊轧制历程进行管理,以保证热镀锌板具有较低的  $R_a$  值和较高的  $R_{pc}$  值。

### 3 结论

- 1) XPS 分析表明,耐指纹膜与锌层表面形成 Si—O—Zn 金属键,耐指纹膜与锌层表面通过物理结合和化学键合的方式紧密结合在一起。
- 2) 耐指纹涂料在锌层表面充分交联固化和化学键合的情况下,热镀锌板表面平均粗糙度  $R_a$  值和峰值数  $R_{pc}$  值对耐指纹板的耐指纹性影响不大。
- 3) 硫酸铜混合溶液滴定实验和盐雾试验表明,热镀锌板  $R_a$  值越高,耐指纹热镀锌板耐腐蚀性越差。
- 4) 涂装性实验表明,热镀锌板  $R_{pc}$  值越高,耐指纹热镀锌板涂漆附着性越好。

### 参考文献

[1] 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.

- ZOU Zhong-li, LI Ning, LI De-yu. Survey of Anti-fingerprint Treatment for Galvanized Steel[J]. Electroplating & Pollution Control, 2008, 28(3): 1—4.
- [2] 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.
- ZHU Jiu-fa. Trend of Development of Fingerprint Resistant Steel Sheet and Fingerprint Resistant Liquid[J]. Wisco Technology, 2008, 46(1): 48—51.
- [3] MORISHITA A, TAKAHASHI A, NAKAZAWA M, et al. Electro and Hot-dip Galvanized Steel Sheets with Chromate-free Treatment Layer on the Surface [J]. Nippon Steel Technical Report, 2003, 87: 30—33.
- [4] 杨芑, 潘燕芳. 家用电器热镀锌钢板的无铬耐指纹钝化[J]. 材料保护, 2011, 44(2): 40—43.
- YANG Peng, PAN Yan-fang. Chrome-free Anti-fingerprint Passivation of Hot-dip Galvanized Steel Sheet of Household Appliances [J]. Journal of Materials Protection, 2011, 44(2): 40—43.
- [5] 钱余海, 李自刚, 李平. 无铬及含铬电镀耐指纹钢板的性能对比研究[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 35—37.
- QIAN Yu-hai, LI Zi-gang, LI Ping. Comparison of Property for Baosteel Electro-galvanized Fingerprint Resistant Steel Sheets with  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  Free [J]. Surface Technology, 2005, 34(5): 35—37.
- [6] 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.
- YUE Yuan-guang, ZHANG Qi-fu, JIANG She-ming, et al. Development Status of Anti-fingerprint Liquid [J]. Journal of Materials Protection, 2007, 40(2): 38—41.
- [7] 王海人, 谢娥梅, 屈钧娥, 等. 钢板耐指纹涂料及其涂膜表征方法的研究进展[J]. 材料保护, 2012, 45(2): 52—54.
- WANG Hai-ren, XIE E-mei, QU Jun-e, et al. Research Progress of Anti-fingerprint Paints and Coatings for Steel Plates [J]. Journal of Materials Protection, 2012, 45(2): 52—54.
- [8] 宫丽, 卢燕平, 于洋. 纳米硅溶胶改性有机复合钝化膜耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2004, 33(6): 18—20.
- GONG Li, LU Yan-ping, YU Yang. Corrosion Resistance of Nano Silicon Sol-modified Organic Composite Film [J]. Surface Technology, 2004, 33(6): 18—20.
- [9] XU Man. Passivation of Batch-galvanized Steel by Silane Treatment [D]. Cincinnati: University of Cincinnati, 2007.
- [10] 杨芑, 潘燕芳. 家电用无铬耐指纹热镀锌钢板的研制[J]. 世界钢铁, 2011, 3: 13—17.
- YANG Peng, PAN Yan-fang. Development of Cr-free Anti-fingerprint Hot-dip Galvanized Sheet for Household Appliance [J]. World Iron & Steel, 2011, 3: 13—17.
- [11] 霍胜娟, 黄胜标. 电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.
- HUO Sheng-juan, HUANG Sheng-biao. Property of Low Temperature Solidified Fingerprint Resistant Film on Electro Galvanized Steel Plate [J]. Plating and Finishing, 2009, 31(10): 33—37.
- [12] 陈珊, 陈仁霖, 陈学群, 等. 钢材表面硅烷处理后的防腐蚀性能研究[J]. 材料保护, 2008, 41(4): 24—26.
- CHEN Shan, CHEN Ren-lin, CHEN Xue-qun, et al. Corrosion Resistance of Steel Sheets with Silanization Treatment on Surface [J]. Material Protection, 2008, 41(4): 24—26.
- [13] 单凤君. 热镀锌钢板硅烷基涂层制备与性能 [D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- SHAN Feng-jun. The Synthesis and Properties of Silane Based Coatings for Hot Dip Galvanized Layer [D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.
- [14] 王雪明, 李爱菊, 李国丽, 等. 硅烷偶联剂在防腐涂层金属预处理中的应用研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 146—150.
- WANG Xue-ming, LI Ai-ju, LI Guo-li, et al. Studies on the Application for SCA in the Metal Pretreatment of Anti-corrosion Coatings [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2005, 23(1): 146—150.
- [15] 唐静. 冷轧薄板表面粗糙度微观形貌的测试分析[J]. 钢铁钒钛, 2004, 25(2): 66—69.
- TANG Jin. Test and Analysis on Surface Roughness and Micro-profile of Cold-rolled Steel Sheet [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2004, 25(2): 66—69.

(上接第 146 页)

- HOU Zhe-zhe, DU Yan-liang, ZHAO Wei-gang. Application of Support Vector Machine in the Prediction of Fatigue Stress Concentration Factor [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2012, 48(4): 40—43.
- [52] 韩宝军, 何琼, 杨妙. 机械研磨工艺对 AZ91D 镁合金显微结构的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 78—82.
- HAN Bao-jun, HE Qiong, YANG Miao. Effect of Mechanical Attrition on Microstructure of AZ91D Magnesium Alloy [J]. Surface Technology, 2015, 44(2): 78—82.