

熱浸鍍鋅鋼板的陽極著色處理製程

譚祖榮・鄭錦榮*・吳曼源・邱建彰・蕭勝彥**・施漢章 著

Anodic Colour Coatings of Galvanized Steel

T. R. Tan, J. R. Cheng*, M. Y. Wu, C. J. Chiou, R. Hsiao** and H. C. Shih

摘要

本研究採交流電陽極處理，於鹼性鍍液中使鍍鋅鋼鐵基材表面生成均勻被覆層，增加鋅表面抗蝕性，並產生鮮明色彩，顯著提升其經濟價值。研究中利用交流電於不同極板上，同時處理相同試片，產率及拋力皆大幅提升。並藉由電鍍液中添加適當金屬鹽來獲得色彩均勻的綠色、藍色、灰色、白色、棕色、暗紅色等六種硬質被覆層。同時建立一系列處理步驟，大幅增加抗蝕性，並減少腐蝕產物生成，改善鍍鋅鋼件外觀。實驗應用於螺栓、扣環等鍍鋅鋼配件著色效果良好，且提供有機塗料優良附著表面，研究中並做各種相關特性的測試，探討被覆層表面結構及電化學性質。

關鍵字：陽極著色處理，熱浸鍍鋅鋼板，抗蝕性

ABSTRACT

The anodic coatings of galvanized steel are of present interest because of their improved corrosion resistance against the atmospheric corrosion. Investigation were carried out to find suitable conditions for producing anodic coatings of controlled quality on the galvanized steel. The present work was able to obtain coatings of six different colours. Anodized zinc performs significantly better corrosion resistance than the bare galvanized steel as evaluated by the salt fog test.

Key words: Anodic colour coating, galvanized steel, corrosion resistance

一、前言

鋅陽極處理方面之研究，主要之目的在於抗蝕、發色或提供有機塗料之良好附著表面，目前採用之方法有(1)化學化成處理法：包括磷酸鹽處理法、鉻酸鹽處理法、硫化法等；(2)塗裝處理：包括磷酸鹽皮膜處理後配合聚酯樹脂，PVC塑膠樹脂、聚二氟乙烯樹脂等，亦有採用聚脂或環氧粉體樹脂塗裝；(3)化成電化學處理、陽極處理：包括酸性或鹼性電解液，通過直流電或交流電

直接產生氧化膜及著色；(4)在熱浸鍍鋅過程中添加鈦、鎂、錳等元素產生各種干涉性皮膜合金⁽¹⁾，1963年 L. Gruss⁽²⁾ 發現於 Na_2WO_4 及 Na_2SiO_3 溶液中，鋅及其他數種金屬能產生火花放電現象，並且生成硬質非晶質被覆層。本研究中陽極處理的方法分為兩階段，前半段採定電壓處理形成氧化障蔽層，後半段產生火花放電形成彩色被覆層。此被覆層兼具抗蝕及美化外觀之功能。

火花放電如圖 1，這個特殊的電化學現象至今尚無完整的解釋，在 J. M. Albella⁽³⁾ 以 Ta 為

國立清華大學材料科學工程研究所

*台灣電力公司電力綜合研究所

**台灣鍍鋅股份有限公司

熱浸鍍鋅鋼板的陽極著色處理製程

對像所做的研究中，他以“avalanche model”解釋陽極處理中的 spark 現象，由於電子受電極電場作用撞擊氧化介電層，產生連鎖反應製造大量正電荷，電場受正電荷作用而增強，當再有電子射入此區域即引發大電流，因焦耳熱效應($700\sim 2000^{\circ}\text{C}$)而造成崩潰，並因正、負電荷結合發生強光，J. M. Albella 並指出介電層需達到一臨界厚度“avalanche”之規模才足以引發火花，而且電位亦需達一臨界值才有足夠的電場能量引發連鎖的電子撞擊。S. Ikonopisov⁽⁴⁾提出發光強度(L)與介電層厚度(D)關係式： $L = a[\exp(bD) - 1]$ 。Spark 起始臨界電壓與

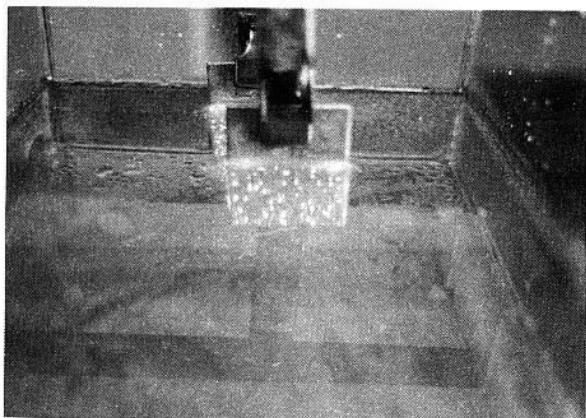


圖 1 陽極處理時的火花放電現象

Fig. 1 Spark phenomenon during anodic treatment

電極特性、電解液阻抗、電解液成份及交流電頻率均有直接關係，電流密度及溫度則無影響，本研究中起始電壓為80~90伏特，V. S. Rudnev⁽⁵⁾以鋁所做的實驗則高達200伏特以上，其所生成之膜同樣是非晶質結構，具有良好介電性質。由於 spark 衍生之反應未有結論在此不多論述。

二、實驗方法

1. 實驗材料

由台灣鍍鋅公司提供：

(a)純鋅試片—鋅純度99.995%。

(b)熱浸鍍鋅試片—SS-41碳鋼，鍍鋅厚度

$50\sim 60\mu\text{m}$

試片尺寸為 $50\times 30\times 3\text{ mm}$

2. 實驗裝置

(a)正負脈波整流器

(b)試驗槽

(c)冷卻系統

正負脈波整流器提供陽極處理之交流電源，可定電壓、定電流、交流變頻等多功能運用。試驗槽以 PVC 製成，以磁石攪拌，電解液由幫浦抽送至冷凍水槽，並流經不銹鋼熱交換管，以使反應槽內維持恆溫。

3. 陽極處理程序

(a)清潔試片—以三氯乙烯脫脂後，浸入 5% 鹽酸溶液 10 sec 清除浮銹殘渣。

(b)定電壓處理—將兩試片浸入電解液，間距 10 cm 通入交流電(60HZ)處理 10min，以生成完整障蔽層。

(c)火花放電處理—採定電流操作，電壓上限 120伏特。當電壓上升至一臨界值即觀察到火花隨機出現在試片表面，被覆層形成使試片表面電阻大增，電壓升至上限後，電流值即迅速下降，10min 後電流趨近於零，反應完成。

(d)取出試片沖洗、烘乾。

4. 電解液成份

主成份為水玻璃，硼酸鈉及氯氧化鈉，PH 值約12.5，此外過渡性金屬離子之添加可用於製作著色之陽極覆膜。

三、結果與討論

1. 金相結構

陽極處理後在鍍鋅鋼表面之被覆層為凹凸不平之多孔狀結構，在低倍率下，如圖 2(a)所示，可見到丘狀之凸起物(標示 A)及細碎的構造物(標示 B)，呈現不規則的散佈，圖 2(b)及(c)為200x 及 1000x 之表面結構，圖 2(b)中較平滑之部分為丘狀凸起構造，圖 2(c)則主要為凹陷部分的細碎構造。圖 2(d)為截面方向之金相結構，以

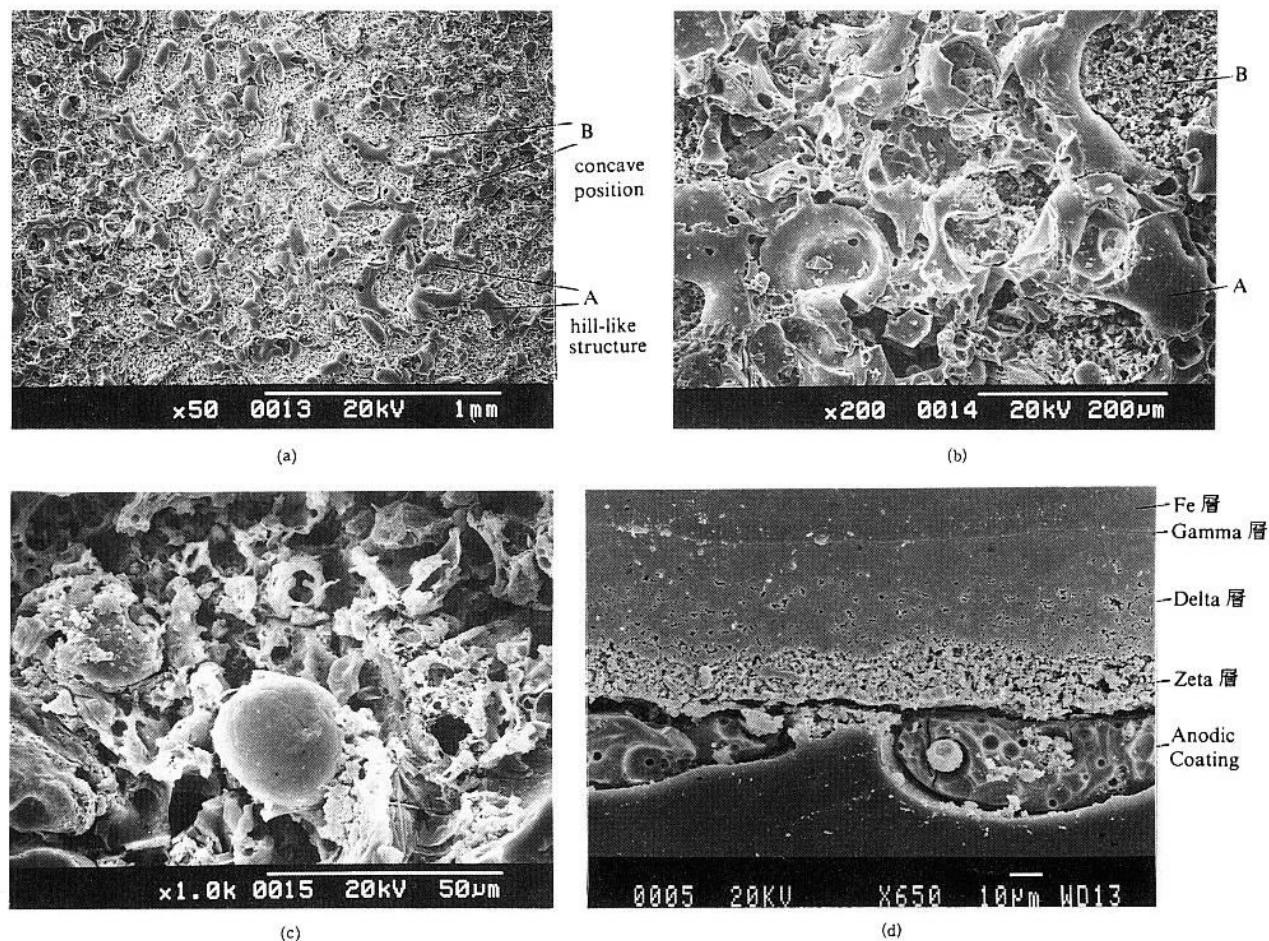


圖 2 热浸鍍鋅陽極覆層之表面及截面 SEM 金相

Fig. 2 SEM Photograph of anodic coating on galvanized steel

CrO_3 溶液浸蝕後之情況，圖中可見到合金層之分佈及隆起的陽極覆膜，圖中的兩塊隆起部分即為丘狀結構，其中間存有一段凹陷的細碎結構。

2. 成份元素分佈

棕色之覆膜乃是在電解液中加入錳鹽製成，我們以 EDS mapping 分析各元素之分佈情況，結果如圖 3(a)～(d)所示，由金相照片比對，圖 3(a)左下角結構表面呈現較平滑之部分，屬於丘狀結構，其 Si 元素之分佈明顯較高，Mn 元素因其含量較少信號稀疏，但可隱辨識其在 Si 含量多的位置有較高之濃度，Zn 元素則呈均勻分佈。圖 4為 EDS 分析結果，圖 4(a)為兵狀凸起構造之元素信號強度之波峯圖，圖 4(b)為凹陷之

細碎結構元素分析結果，比對圖 4(a)及(b)兩者之結果，發現 Si 之濃度差異很大。Zn 及著色金屬 Mn 之分佈差異不明顯，與 mapping 之結果吻合。

3. 塩霧加速腐蝕試驗

本實驗根據 ASTMB117 塩水噴霧加速腐蝕試驗；對熱浸鍍鋅之陽極處理試片做抗蝕性比較，結果如表 1 所示，可見陽極覆膜可大幅增強鍍鋅鋼之抗蝕性。圖 5(a)～(c)為經鹽霧試驗後之照片結果，圖中可分辨出銹蝕情況明顯的差異。

4. 陽極處理反應程序

陽極處理程序加電壓方式分為 60 伏特定電壓處理及定電流火花放電處理兩階段程序。前者用

熱浸鍍鋅鋼板的陽極著色處理製程

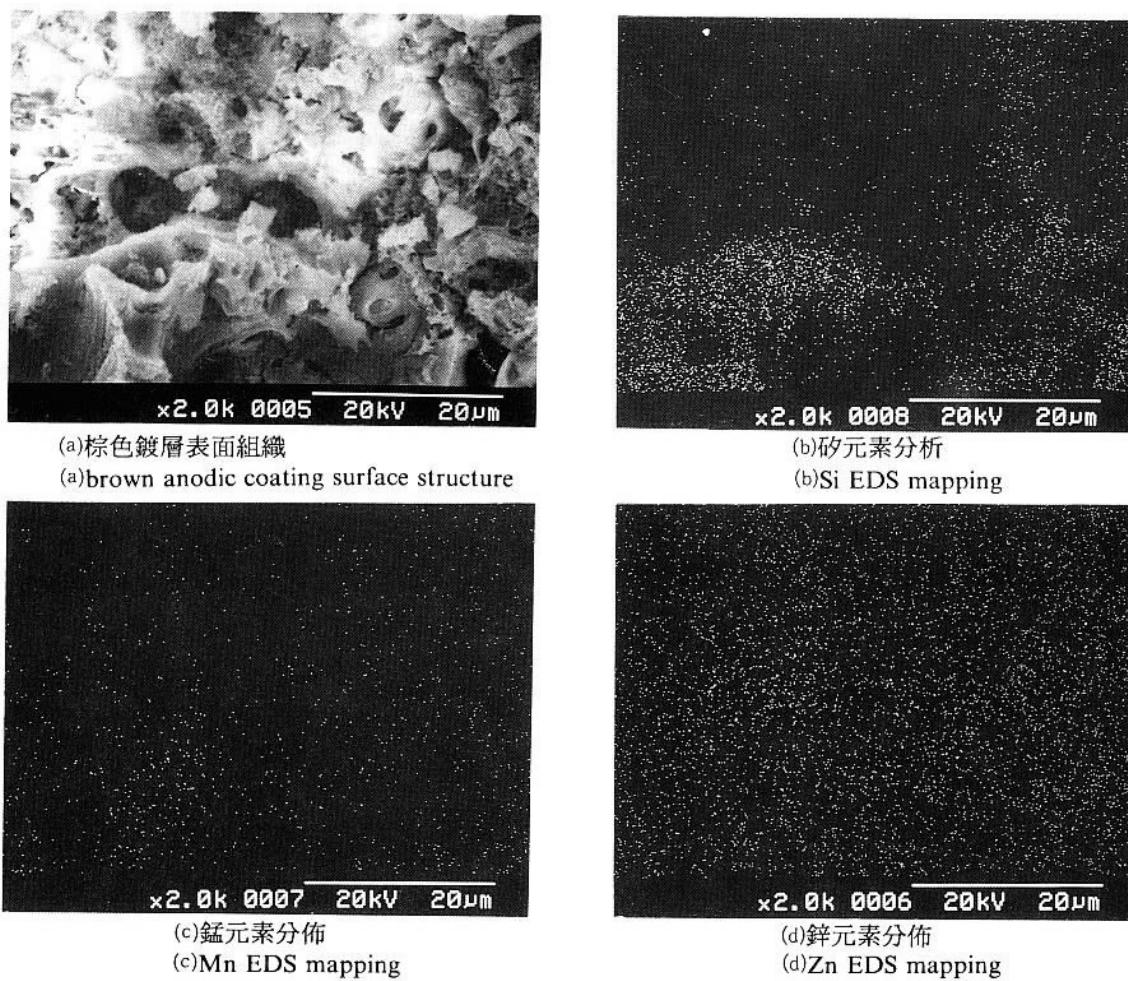


Fig. 3 EDS mapping analysis of brown anodic coating

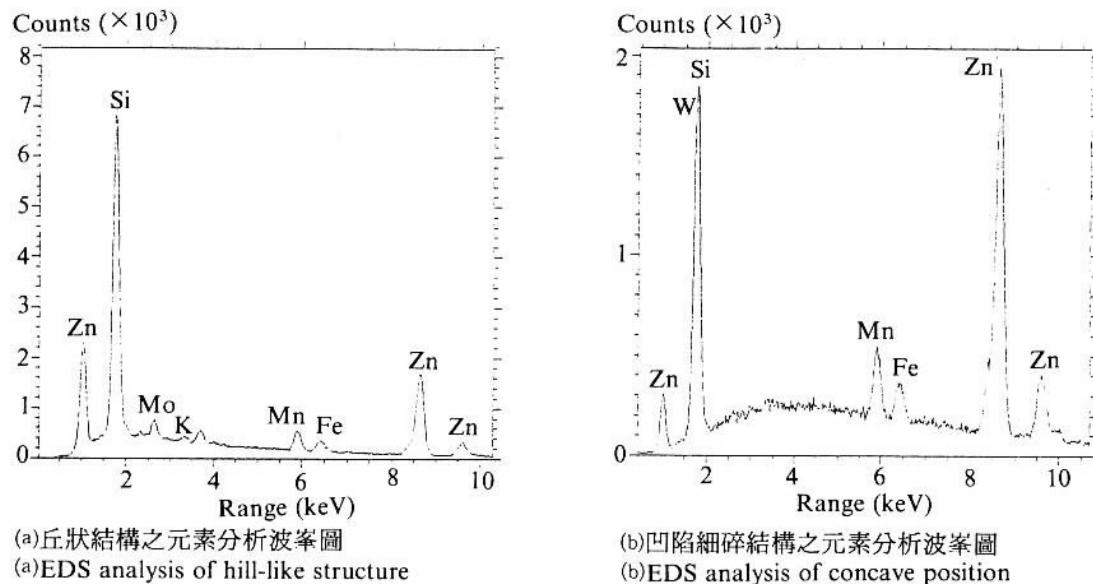


圖 4 棕色陽極覆層之 EDS 分析結果
Fig. 4 EDS analysis of brown anodic coating

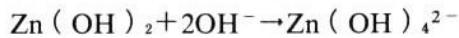
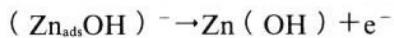
表 1 ASTM B117, D1654 塩霧試驗結果
Table 1. ASTM B117, D1654 salt fog testing of galvanized steel and anodized galvanized steels.

試片處理		塗霧加速腐蝕試驗 (day)			
		Rating Number	10	60	110
熱浸鍍鋅		8	4	1	0
陽極處理	綠	10	10	6	0
	藍	10	10	10	5
	棕	10	10	8	3
	灰	10	10	8	5
鋅	白	10	9	6	1

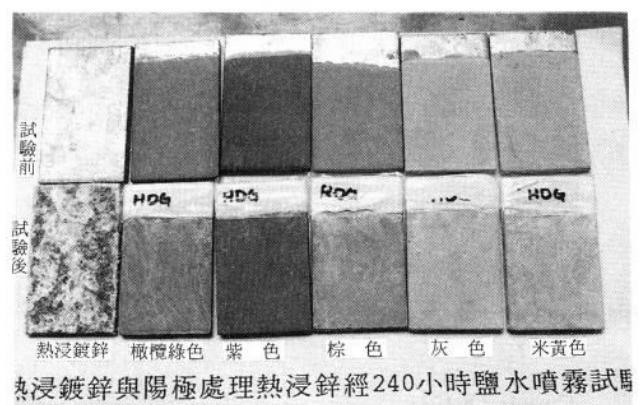
以形成氧化物障蔽層；後者形成火花放電，並且在試片表面生成含 Si 之覆層。

4-1 氧化物障蔽層之生成

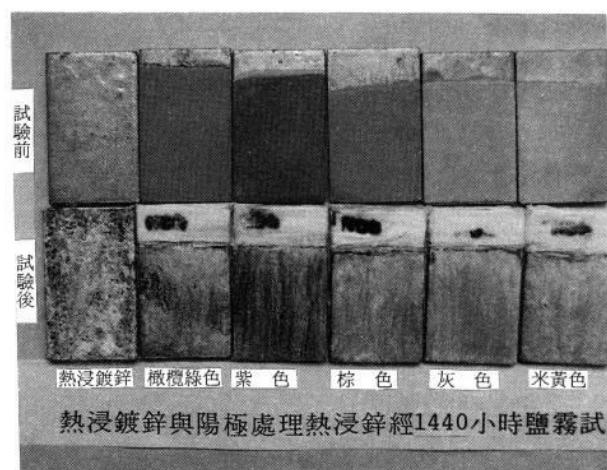
本研究採用之電解液，所含有之水玻璃、氯化鈉及硼酸鈉均為非氧化型之抑制劑，具有促進鈍態之效果。Power 及 Breiter^{6,7}提出鋅溶出之機構為：



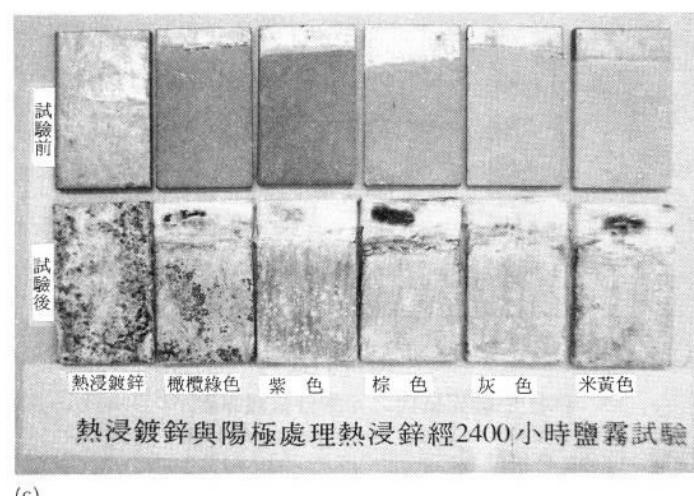
Nikitina⁸認為 Zn(OH)_4^{2-} 在電極表面形成產生一濃度梯度向 bulk solution 擴散，但同時也受陽極電場影響向陽極回流，兩者之差即為淨溶出速率。當 Zn(OH)_4^{2-} 在電極表面濃度足夠，便會形成氫氧化鋅析出，產生鈍態，而且低溫時有利於鈍態形成。



(a)



(b)



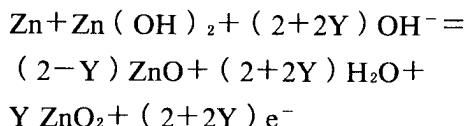
(c)

圖 5 熱浸鍍鋅與陽極處理熱浸鍍鋅經(a)240小時
(b)1440小時(c)2400小時，塗水噴霧試驗後之外觀

Fig. 5 Features of galvanized steel and anodized galvanized steel after salt fog testing for
(a) 240 hours (b) 1440 hours (c) 2400 hours

熱浸鍍鋅鋼板的陽極著色處理製程

當外加電位超越氧氣生成電位時，膜的組成會含有氧化鋅及過氧化鋅。Geoffrey⁹從Pourbaix diagram預測這個結果，並提出下列反應：



Huber¹⁰以1N之氯氧化鈉溶液實驗中，發現鋅陽極表面形成厚度極薄之無色膜，會使得電流密度大幅下降有很好的絕緣性，經驗證其組成為ZnO。

在我們對純鋅試片所做的研究中亦發現，60伏特定電壓下，試片在電解液中會很快形成障蔽層，隔絕試片表面使電流下降。圖6為以 $50 \times 30 \times 3$ mm大小之試片，兩片同時浸入電解液中，通以60V交流電，所得之電流對時間變化圖。我們發現低溫下有利於障蔽層之生成，且障蔽層生成後檢視試片表面，可見到二種型態薄膜分佈，其一即為無色極薄之薄膜，其二為深灰色表面粗糙之厚膜，此類型膜在參考資料6.7.8.10均有提到其組成為含有過量鋅之氯氧化鋅。且當電解液溫度愈低時，無色薄膜所佔之面積會愈大，流過之電流量也愈小。此外無色薄膜之形成為由試片邊緣電流密度高處向試片中間發展，因通電初期試片表面沒有此類薄膜形成，故可在圖

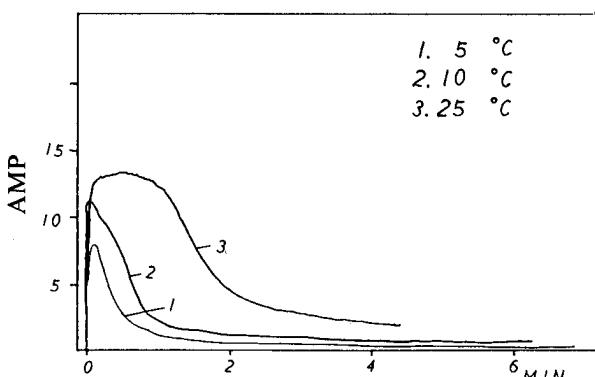


圖6 不同溫度下之60 Volts定電壓處理之電流對時間關係圖

Fig. 6 Time dependence of current during 60 Volts constant voltage treatment at different temperatures.

6見到初期有個電流峯值。

4-2 火花放電成膜

第一階段的定電壓處理在試片表面形成了絕緣性質的氧化物障蔽層，如前言所提之火花放電現象，此氧化層是關鍵構造，通常金屬之氧化物有較低之電子游離能，使得電子易受電極與電解液兩側之電位差生成的電場作用而射出，引發火花放電效應。本研究中試片邊緣處之大電流密度區，也是電場強度大的位置（因其曲率小），會先產生火花放電現象，此現象與J. M. Albellabe所提出之機構頗能契合。火花放電後因形成厚度達數十微米之覆膜，使電場強度下降，故不再生成火花，所以火花放電反應乃在其他未生反應之區域進行，當試片表面為厚膜所完全覆蓋，火花放電反應即停止，陽極處理程序應告完成。

四、結論

- (一) 本研究在熱浸鍍鋅表面處理之陽極覆膜，其不僅可加強鍍鋅鋼材之抗蝕能力，並且有美化表面外觀，提供顏色標記等功能。
- (二) 以交流電處理試片，可在兩個電極同時做陽極處理，提高生產效率。而且可在同一試片表面分批處理不同之顏色之圖案，使外觀更美化。
- (三) 以塩霧加速腐蝕試驗比較陽極處理前後之抗蝕性差異發現，初次出現黃銹之時間可由原來之150小時延長10倍以上。

參考資料

- (1) Nippon Mining Co. Ltd, European Patent Application EP0269006A2, 21 Nov, 1986 (1 June 1988).
- (2) Leonard L. Gruss and William McMeill, Electrochemical Technology, Sept-Oct. 1963.
- (3) J. M. Albellabe, I. Montero, J. M. Martinez-Duart, J. Materials Science, 1991, 26, P3422.
- (4) S. Ikonopisov, Electrochimica Acta. 1975. Vol 200. P783.
- (5) Rudnev-VS, Gordienko-PS, Kurnosova-AG, Orlova-TI, Soviet Electrochemistry, 1990, Vol 26, Iss

- 7, P756.
- (6) R. W. Powers and M. W. Breiter, J. Electrochem Soc. : Electrochemical science, Jun 1969, P719-725.
- (7) R. W. Powers, J. Electrochem Soc.: Electrochemical science, Dec. 1969, P1652-1659.
- (8) Nikitina, Z. Ya., J. Appl Chem (USSR), 1958,
- 31, 209.
- (9) Geoffery Prentic, Yu-Chi Chang, and Xuning Shan, J. Electrochem. Soc., Vol 138, April 1991, P 890.
- (10) Huber, K. J. Electrochem Soc, 1953, 100(8), 376.

防 蝏 工 程 徵 稿

為提昇“防蝕工程”雜誌之水準及可讀性，內容分為論著、論述、防蝕新知三種，每篇文章不得超出約 7,500 字，後兩種每千字之稿酬分別為 800 和 400 元，論著之圖每幅 30 元，其餘為 10 元，表以字計酬；所有作品之參考資料或出處必須標明清楚。論著主要以中文撰寫，但題目、著者、單位、摘要和圖表均需要有中、英文；若以英文撰寫，題目、著者、單位和摘要需要有中、英文，並附全文之中譯文或中文概述，撰寫規定詳見寫稿說明。論著和論述之作者可獲得 30 份免費單行本，另為提昇雜誌之品質，論著和論述將分別請兩位或一位專家鑑核，並且每篇稿會給作者校稿乙次，來稿盡量以稿紙書寫以利打字排版。此外，為強化雜誌封面效果，歡迎提供和腐蝕、防蝕相關圖片，並附說明，經採用，每幀 1,000 元。雜誌內容與腐蝕或防蝕有關的題目皆受歡迎，如：(1)腐蝕原理、機構，(2)表面處理，(3)防蝕技術，(4)材料選用，(5)損壞分析，(6)技術發展等。歡迎各界學者專家人士踴躍賜稿，來稿請寄“新竹市光復路國立清華大學材料科學工程研究所彭宗平教授”。

附註：各種案例之介紹和解決方法，亦歡迎投稿刊登。另外，對於工業上實際經驗擬撰寫刊登有需協助者，可洽學會（TEL：02-8364000）