

無鉻熱浸鍍鋅鈍化膜之微觀研究

郭敬國

Study of Microstructure for Chromium-Free Passivating Coating on Hot-Dipped Galvanized Steel

C. K. Kuo

Received 7 October 2012; received in revised form 15 February 2013; accepted 13 March 2013

摘 要

傳統六價鉻表面處理因環保法規限制，已逐漸取代成環境友善型表面處理。中鋼實驗室成功開發鈮鹽/酸性系統為主之無鉻鈍化系統，該系列塗料應用於鍍鋅產品上可符合一般耐蝕、上漆附著性、耐黑變等要求。耐蝕性評估以鹽霧測試及電化學評估為主；上漆附著性評估烤漆層百格試驗後之脫膜水準；耐黑變性於高溫、高濕條件下模擬鋼捲表面狀況。塗膜組成及分布藉由 GDS、XPS、TEM 等探討塗膜微結構；上述塗膜優異性質與塗膜組成關聯性可解釋為：(a) 塗膜中 V-P 複合物可提供屏蔽效果以減緩腐蝕因子滲入，繼而改善耐蝕性；(b) 塗膜/鍍鋅層界面處 P-O-Zn、Si-O-Zn 鍵結形式改善塗膜上漆附著性。

關鍵詞：熱浸鍍鋅；無鉻；耐蝕性；表面分析。

ABSTRACT

Chromate conversion coatings with hexavalent chromium are currently being replaced by eco-friendly surface treatments due to environmental legislation. A novel chromium free passivating coating based on vanadium compound in an acidic system has been successfully synthesized. This new coating for galvanized steel meets the general standards such as those for corrosion resistance, adherence, and black tarnish resistance. The corrosion resistance of the new coating was evaluated by salt spray test and polarization curves. The adherence of the coating was evaluated by cross-cut and erichsen test after acrylic or alkyd resin coated. The distribution of the elemental composition of the new coating was studied by glow discharge spectrometer (GDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and transmission electron microscopy (TEM) to investigate the microstructure. The superiority of the new coating can be characterized by the following aspects: (a) vanadyl-phosphate complexes in the coating can enhance the barrier effect which suppresses diffusion of corrosive elements and improve corrosion resistance; and (b) P-O-Zn and Si-O-Zn bonds formed in the coating/zinc interface enhance the adherence of the coating film.

Keywords: Galvanized steel; Chromium free; Corrosion resistance; Surface analysis.

中鋼公司新材料研究發展處

New Materials Research & Development, China Steel Corporation

* 連絡作者：160101@mail.csc.com.tw

1. 前言

鍍鋅鋼片具有優良的耐腐蝕性和良好的成形、銲接、塗漆等性能，因而被廣泛應用於家電、3C 產品、建築等產業上。由於鍍鋅層在大氣中(尤其是濕熱環境)因被腐蝕形成白鏽，直接影響鍍鋅鋼片的外觀裝飾性和鍍鋅層的耐蝕性，故鍍鋅後一般都須做鈍化處理，而鉻酸(鹽)鈍化是抑制潮濕環境下鋅腐蝕發生之極有效方法。近年來綠色環保議題在各項產業間逐漸被大幅重視，處理液中含有的 6 價鉻屬毒性且為致癌性物質，對環境及個人健康潛藏負面影響；歐盟已於 2002 年完成了「廢電子電機設備指令」(Waste Electronics and Electrical Equipment; WEEE)^[1]及歐盟「電子電機設備中危害物質禁用指令」(Restriction of the use of certain Hazardous Substance in EEE; RoHS)^[2]的規範，其中 6 價鉻為有害物質之一並列入禁止使用。針對環保需求議題，近年來環境友善(eco-friendly)產品(例如：完全無鉻配方之塗料或相關產品)之研究工作因此愈受重視^[3-5]。

耐蝕性為無鉻塗料開發上主要目標之一，耐蝕性優異之塗膜應具備：1.塗膜緻密度高，其屏蔽效應(barrier effect)可阻擋腐蝕因子(如：空氣、水等)滲入與鍍鋅層反應；2.塗膜溶融性低且具抑制或延緩腐蝕反應進行之成分。

針對上述性質改善，本研究開發無鉻型酸性/水性塗料並探討對塗膜耐蝕性、上漆附著性影響；再者，研究工作亦深入塗膜微結構與塗膜性質關聯性解析。

2. 實驗步驟

本實驗以鈣、磷等組成搭配適當添加劑配製成酸性/水性無鉻塗料，後續將塗料塗佈於經預處理之熱浸鍍鋅試片(GI)並以板溫 100 °C 成膜；膜厚控制在 0.2 g/m²。

後續將上述塗覆試片(無鉻試片)及鉻酸試片(鉻酸試片)、另一款一般無鉻比較試片(比較試片)進行塗膜耐蝕性及上漆附著性評估。塗膜耐蝕性以鹽霧測試(JIS Z 2371)進行；上漆附著性以壓克力/醇酸樹脂在塗覆試片表面烤漆後之百格及百格+艾氏杯突試驗評估。

極化曲線量測在 ACM Field Unit 型電化學儀器

上進行，參考電極為 Ag/AgCl 電極，輔助電極為鉑電極，待測物在 3.5%氯化鈉水溶液量測，掃描速率為 60 mV/s。GDS 採用 RF GD Profiler HR 型，其具有 1 m 分光室 120 ~ 800 nm 分光範圍，其濃度解析度可達百萬分之一(ppm)，量測深度可達 100 nm，深度解析度可達 4 nm；測試程序參數以 RF 產生 Ar⁺電漿，對注入後基材中離子之濃度分布與深度進行量測。膜層的化學分析採用 PHI-5000 Versa Probe 型化學分析電子能譜儀，以 Al K_α X-ray 為激發源進行分析。塗膜橫截面製作及形貌觀察採用 DB-FIB (設備型號：FEI Nova-200 NanoLab Compatible)及其 FE-SEM 設備進行；橫截面微觀形貌及化學組成採用 Philips Tecnai G² 20 型 TEM 及其 EDS 設備進行分析。

3. 結果與討論

3.1 耐蝕性

鹽霧試驗因實務操作簡便、作業時間短等優點，廣泛被業界用來評估塗膜耐蝕性質之標準方法。鹽霧測試 72 小時後，無鉻試片及比較試片表面白鏽面積皆低於 10%(無鉻試片表面白鏽面積更少於比較試片)；上述結果表示耐蝕性質皆足以符合各式應用需求。圖 1 為無鉻試片、比較試片、鉻酸試片在 3.5%

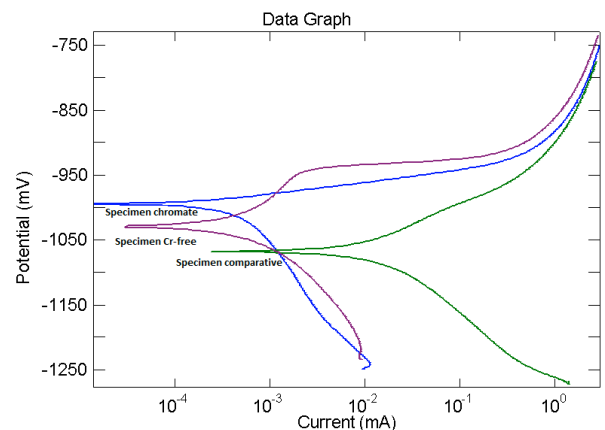


圖 1 各式樣品在 3.5% NaCl_(aq)溶液中之極化曲線。

Figure 1 Polarization curve of coated GI specimens in the 3.5% NaCl_(aq).



圖 2 方格及方格+艾氏試驗結果。(a) 無鉻試片；(b) 鉻酸試片。

Figure 2 Results of cross-cut and Erichsen test.(a) specimen Cr-free; and (b) specimen Chromate.

的氯化鈉溶液中測量得到的極化曲線；表 1 為極化曲線的結果其中 E_{corr} 為腐蝕電位， I_{corr} 為腐蝕電流， β_a 為陽極鐵弗斜率， β_c 為陰極鐵弗斜率。

從圖 1 及表 1 可以看出比較試片的腐蝕電位最低，無鉻試片與鉻酸試片仍以鉻酸試片之腐蝕電位較高，即表明鉻酸試片對 GI 的電化學腐蝕抑制作用較無鉻試片與比較試片佳；腐蝕電流結果亦同上述趨勢，仍以鉻酸試片具最低之腐蝕電流值。上述結果顯示無鉻試片之鈍化(passivation)效果雖不如鉻酸試片，但仍然優於比較試片；整體而言，電化學結果與鹽霧試驗結果一致。

無鉻試片與鉻酸試片比較：鉻酸試片之鐵弗斜率(β_a 及 β_c)顯示鉻酸皮膜耐蝕性主要歸因於陰極腐蝕抑制；雖然無鉻試片之腐蝕抑制行為無法明顯從鐵弗斜率分辨出，但從腐蝕電位、腐蝕電流結果仍可確定腐蝕行為某種程度上的確被抑制。

表 1. 各式樣品極化曲線數據。

Table 1 Results of potentiodynamic polarization curve for various specimens.

	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)
無鉻試片	-1029.3	0.076	46.319	56.938
比較試片	-1068.4	0.098	61.084	91.551
鉻酸試片	-994.2	0.052	18.241	172.240

3.2 上漆附著性

圖 2 為無鉻試片及鉻酸試片上漆附著性評估結果；無鉻試片不管在壓克力樹脂或醇酸樹脂烤漆後，皆維持測試後無脫膜之優異附著性質；反觀鉻酸試片：兩種樹脂條件烤漆後之測試結果明顯遜於無鉻試片，尤其以較嚴苛之百格+艾氏成形試驗結果顯示漆膜幾乎完全脫落。上述結果表示無鉻試片具較佳上漆附著性，適合客戶加工使用。

3.3 無鉻塗膜組成分布

3.3.1 GDS

輝光放電光譜分析儀 (glow discharge spectrometer) 主要應用在材質成分分析(bulk analysis) 及表面縱深分析(depth profile)，經 GDS 測試可得相對離子濃度百分率對深度之變化值；圖 3 顯示無鉻試片主要膜厚介於 0.1 ~ 0.2 μm ；縱向深度介於 0.2 ~ 0.5 μm 間，Zn 之相對離子濃度百分率遞增為 91.33 至 95.11%、O 之相對離子濃度百分率遞減為 5.27 至 2.94%、P 之相對離子濃度百分率遞減為 0.55 至 0.27%；結果顯示膜厚極薄，但介於塗膜/鍍鋅層界面處約 0.3 μm 區域仍存有部分 P、O 原子，推測來自塗料與鍍鋅層反應產生複合氧化物所致。

3.3.2 XPS

後續將無鉻試片以 ESCA/Auger 分析膜層中元素組成及價態；另以 Ar^+ 濺射縱深分析 O、V、Zn 三種元素束縛能變化以分辨各層間組成分布。圖 4 中 O-1s 縱深分析能譜圖顯示愈往內層，束縛能愈高；圖 5(a) 為 O-1s 濺射後第 1 層並做擬合之能譜圖，該束縛能包含至少二種以上成分，主要分布為 531.2(86%)、532.9(14%) eV，推測塗膜上表層以鈮-磷複合物^[6](如： $V_2O_5(P_2O_7)$)為主，並分布少量無機氧化物^[7-10](如： P_2O_5 、 SiO_2 、...)；待濺射第 5 層塗膜內層時，如圖 5(b)之擬合能譜圖所示，主要分布為 531.5(19%)、532.2(81%) eV，推得內層鈮-磷複合物成分減少，無機氧化物為主要分布。

圖 4 中 V-2p_{3/2} 縱深分析能譜圖顯示束縛能未隨深度變化而改變；圖 5(c) 為 V-2p_{3/2} 濺射第 1 層及擬合之能譜圖，結果顯示僅存有單一並為 4 價之 V(IV)-P 複合物(516.1 eV)^[6,11-14]；圖 5(d) 濺射第 5 層及擬合之能譜圖結果相似圖 5(c)。上述表示 V 元素未進行氧化-還原反應，V(IV)-P 複合物在塗膜中組成一致、未有改變。

圖 4 中 Zn-2p_{3/2} 縱深分析能譜圖顯示愈往內層，束縛能愈低；圖 5(e) 為 Zn-2p_{3/2} 濺射後第 2 層及擬合之能譜圖，圖 5(e) 顯示濺射初期束縛能主要為 1022.8 eV，即塗膜上表層富含 Zn^{2+} 為主(該束縛能較 ZnO 偏高)^[15-18]，推測受薄塗膜及鍍鋅層表面粗糙度影響，塗料反應性促使 P-O-(或 Si-O-)鍵與鍍鋅層形成附著性佳之 P-O-Zn、Si-O-Zn 鍵結形式，而 Zn 原子受 O 原子陰電性及週遭環境影響，導致該區域 Zn^{2+} 之束縛能較一般 ZnO 偏高；圖 5(f) 為 Zn-2p_{3/2} 濺射後第 5

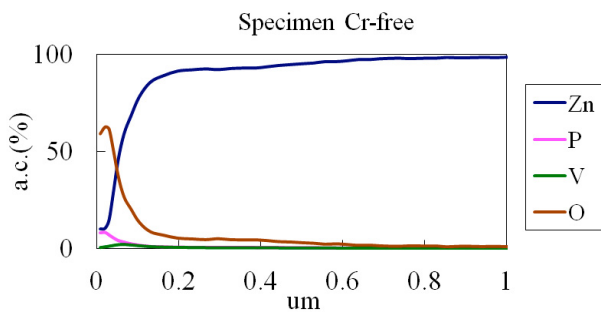


圖 3 無鉻試片之 GDS 分析結果。
Figure 3 GDS result of specimen Cr-free.

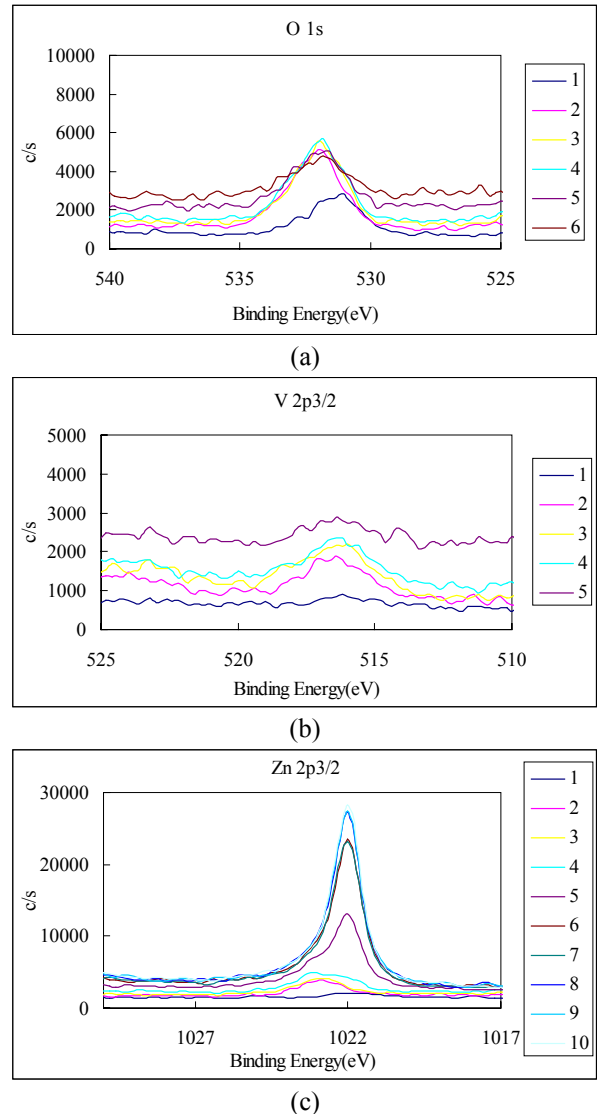


圖 4 無鉻試片之 XPS 縱深分析結果(a) O-1s，(b)V-2p_{3/2}，(c) Zn-2p_{3/2}。
Figure 4 XPS spectra of specimen Cr-free (a) O-1s，(b)V-2p_{3/2}，(c) Zn-2p_{3/2}.

層及擬合能譜圖，擬合結果得知內層包含兩不同價態分布，分別為 1021.9(32%)、1022.5(68%)，此為內層漸以中性鋅為主成分(Zn-2p_{3/2} 愈趨低束縛能分布為主)，但仍尚存部分較塗膜/鍍鋅層界面間低粗糙度區域與塗膜接觸產生之 Zn^{2+} 分布。

塗膜橫截面組成分布示意圖及微觀 TEM 電子顯微影像，如圖 6 所示。從 GDS、XPS、TEM 等結

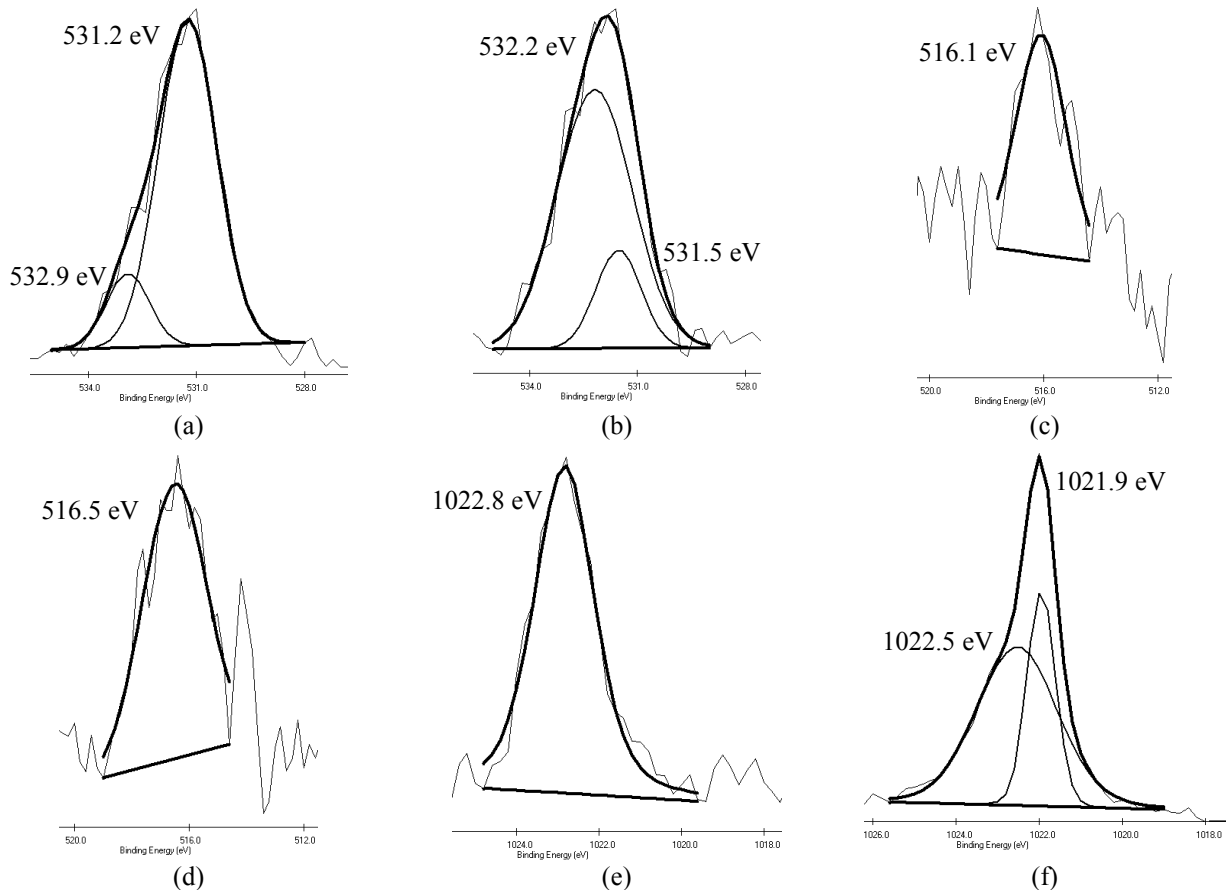


圖 5 無鉻試片之 XPS 光譜及擬合圖。(a) 第 1 層 O-1s；(b) 第 5 層 O-1s；(c) 第 1 層 V-2p；(d) 第 5 層 V-2p；(e) 第 2 層 Zn-2p；(f) 第 5 層 Zn-2p
 Figure 5 Simulation diagram of XPS spectra of specimen Cr-free: (a) the 1st layer(O-1s); (b) the 5th layer(O-1s); (c) the 1st layer(V-2p); (d) the 5th layer(V-2p); (e) the 2nd layer(Zn-2p); and (f) the 5th layer(Zn-2p).

果可明確解釋塗膜組成與塗膜性能關聯性：塗膜上表層以 V(IV)-P 複合物分布為主，主要提供屏蔽效果以減緩腐蝕因子滲入，繼而提升耐蝕性；塗膜/鍍鋅層界面處以 P-O-Zn、Si-O-Zn 鍵結形式為主(伴隨少量無機氧化物)，可明顯提升塗膜上漆附著性。

4. 結論

1. 中鋼實驗室自製開發無 3 價或 6 價鉻成分之環保型無鉻塗料，應用於鍍鋅鋼片上可符合鹽霧測試 72 小時小於 10%之商用水準。
2. 電化學極化曲線數據顯示環保型 GI 無鉻試片耐蝕性雖略不如 GI 鉻酸皮膜，但仍優於一般 GI 無

鉻比較試片且呈現相當程度腐蝕抑制作用；上述結果與鹽霧測試結果相符。

3. 上漆附著性評估顯示環保型 GI 無鉻試片明顯優於 GI 鉻酸試片，可提升客戶加工適用性。
4. 環保型 GI 無鉻鈍化膜性能與塗膜組成關聯性可解釋為：(a) 塗膜中 V(IV)-P 複合物可提供屏蔽效果以減緩腐蝕因子滲入，繼而改善耐蝕性；(b) 塗膜/鍍鋅層界面處 P-O-Zn、Si-O-Zn 鍵結形式明顯提升塗膜附著性。
5. 中鋼實驗室成功開發環境友善的 GI 無鉻鈍化產品；相關無鉻鍍鋅產品不僅符合環保法規要求，亦可符合客戶使用需求，如：耐蝕性、上漆附著性等。

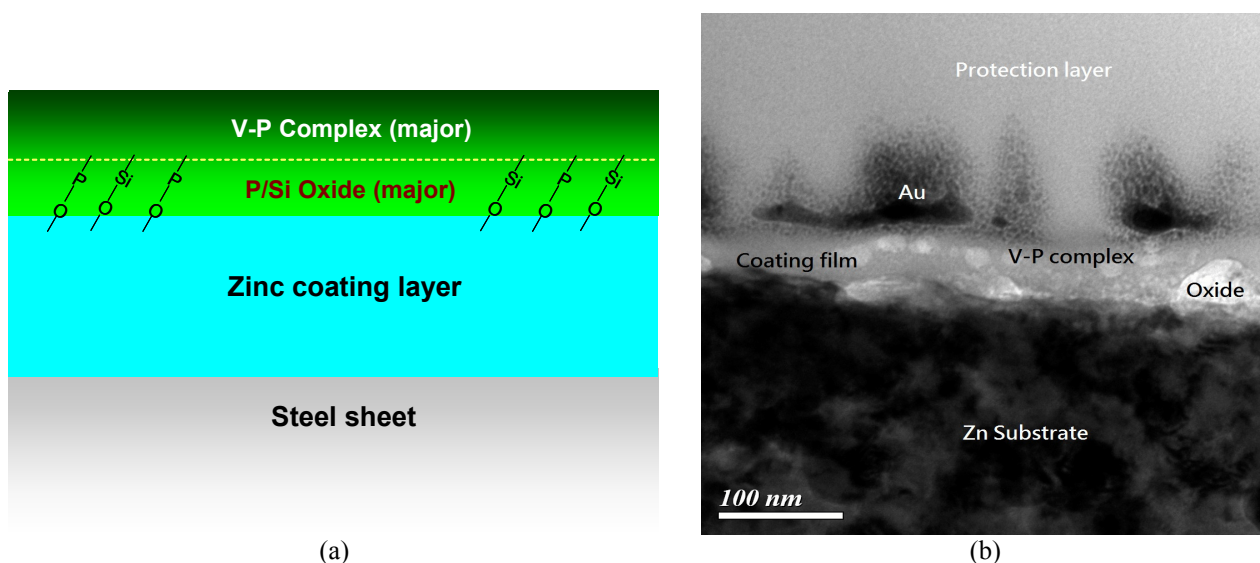


圖 6 無鉻試片塗膜組成橫截面示意圖及形貌。

Figure 6 Scheme of coating composition and cross-sectional morphology of specimen Cr-free.

參考文獻

1. The European Parliament and the Council of the European Union: Official Journal of the European Communities, 2003, L37/24.
2. The European Parliament and the Council of the European Union: Official Journal of the European Communities, 2003, L37/19.
3. JP PATENT 2002-214579, 2002, JFE.
4. JP PATENT 2006-005537, 2006, HSK.
5. JP PATENT 2007-238976, 2007, NIHON PARKERIZING.
6. T. P. Moser and G. L. Schrader, *J. Catal.*, 104 (1987) 99.
7. V. I. Nefedov, D. Gati, B. F. Dzhurinskii, N. P. Sergushin, and Y. V. Salyn, *Zh. Neorg. Khimii*, 20 (1975) 2307.
8. R. Gresch, W. Mueller-Warmuth, and H. Dutz, *J. Non-Cryst. Solids*, 34 (1979) 127.
9. D. Sprenger, H. Bach, W. Meisel, and P. Gutlich, *J. Non-Cryst. Solids*, 126 (1990) 111.
10. K. Kishi and S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (1973) 341.
11. K. Kasperkiewicz, J. A. Kovacich, and D. Lichtman, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 32 (1983) 128.
12. R. J. Colton, A. M. Guzman, and J. W. Rabalais, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 409.
13. R. Larsson, B. Folkesson, and G. Schoen, *Chem. Scr.*, 3 (1973) 88.
14. V. I. Nefedov, V. I. Firsov, M. N., and Shaplygin, I. S., 1982, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol. 26, p. 65.
15. L. S. Dake, D. R. Baer, and J. M. Zachara, *Surf. Interface Anal.*, 14 (1989) 71.
16. J. Haber, J. Stoch, and L. Ungier, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 9 (1976) 459.
17. D. W. Langer and C. J. Vesely, *Phys. Rev. B*, 2 (1970) 4885.
18. S. W. Gaarenstroom and N. Winograd, *J. Chem. Phys.*, 67 (1977) 3500.

收到日期：2012 年 10 月 7 日

修訂日期：2013 年 2 月 15 日

接受日期：2013 年 3 月 13 日