用于热镀锌卷材的抗油性无铬钝化涂层

一种可以替代现有含铬钝化涂层的无铬钝化产品。该产品使用溶胶凝胶技术在金属基材提供表面形成致密的保护层。然而，由于防锈油经常用于钝化膜之外，通常会导致这些涂层的保护性能退化。汉高因此研发了新的防腐蚀涂层，BONDERITE O-TO 968，既有优秀的抗油性，同时又提供了良好的烘烤和化学抗性。

作者: FLili Chen, Jimmy Zhang, Jiabao Yang, Alcuin Zhu, Marco Zhang 和 Xueting Qiu
汉高中国公司

钝化涂层广泛用于保护热镀锌钢卷 (HDG) 免受腐蚀。这些钝化涂层是混合涂层，其中有机聚合物起着基质的作用，无机物质则分散在其中。这些无机部分在抗刮擦、耐久性以及提高金属基材的附着力方面扮演着重要角色，而有机部分增加了柔韧度、化学抗性以及与其它有机系统的兼容性。传统上这些涂层包含六价铬，而提供卓越的耐腐蚀性能，则主要就是源自于六价铬的自愈特性。然而，六价铬是致癌的，由于环保法规越来越严格，因此汉高根据客户的需求而开发出无铬解决方案。

方法之一是基于溶胶凝胶化学。溶胶凝胶反应帮助在金属基材上形成致密保护层，带来卓越的耐腐蚀性。反应主要是基于硅氧烷（例如四乙氧基硅烷、四甲基硅烷）、醇盐(M(OR)n)、铈醇盐、钛、锆和有机硅烷的水解和凝结反应。

汉高已经启动其第一批基于溶胶凝胶技术用于此类应用，以作为含铬产品的替代方案。然而，由于防锈油经常要施加在钝化膜上，这通常会导致其性能退化，汉高开发了无铬钝化涂层 BONDERITE O-TO 968，基于硅烷技术，以专门满足此需求。

涂层准备和性能

BONDERITE O-TO 968以硅烷为主体。硅烷分子的一端包含可水解集团，可水解成硅醇基团(Si-OH)。另一端包含功能性基团，与存在于其它非有机或有机化合物或金属基材的其它官能团组反应。

本产品添加了功能化聚氨酯材料和聚丙烯酸杂化树脂。锆基和钛基络合剂则作为添加剂。此外，我们还使用了辅助助剂，例如消泡剂、流平剂以及蜡以制备无缺陷抗摩擦的涂层。由于其独特的分子重量分布以及添加剂，本产品提供良好的抗油性能。图1 展示了BONDERITE O-TO 968涂层系统。

为了达到最佳的性能，我们推荐BONDERITE O-TO 968的膜重为0.8-1.2g/m²。如果涂层重量太高，涂层可能获得更好的耐腐蚀和耐碱性，但也可能因为难以及时烘干，导致在烘培耐性和堆叠耐性测试方面性能略差。另一方面，如果涂层重量低于0.8g/m²，涂层在耐腐蚀方面则可能不 ▷

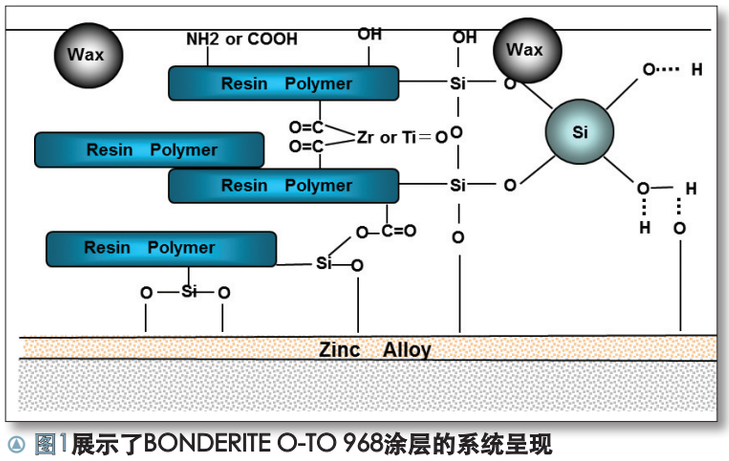

图1 展示了BONDERITE O-TO 968涂层的系统呈现

盐雾时间	腐蚀区域 (%)
	Bonderite O-TO 968 镀膜
48小时	0
72小时	0
96小时	0
120小时	<1

表1 中性盐雾测试结果

2.4 MSC17-15 NEW.indd 63
3/11/17 13:10:50

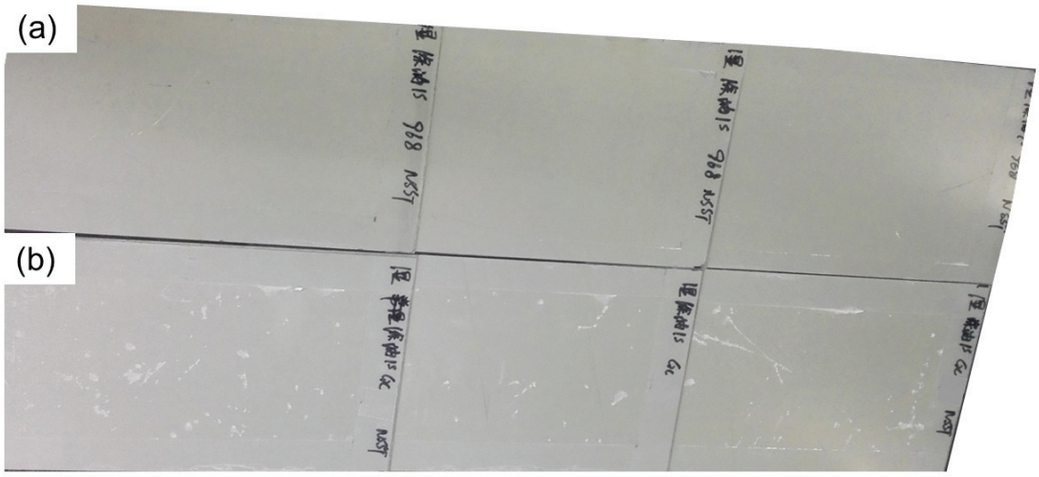

图2 72小时 NSST 对比：a) BONDERITE O-TO 968 涂层，b) 其它商用钝化涂层

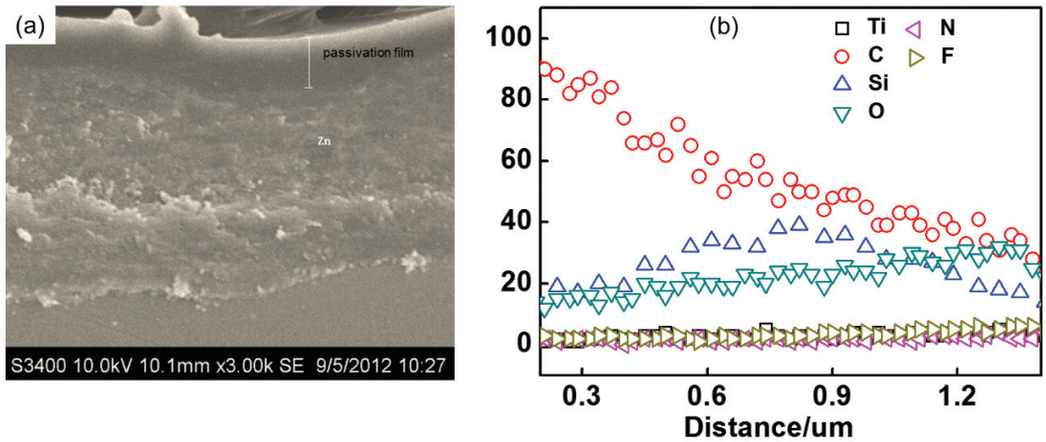

图3 a) BONDERITE O-TO 968 涂层施加在金属基材上的 SEM 截层图像，b) 作为到基材的距离的函数的元素分布(原子%)

2.4 MSC17-15 NEW.indd 64 3/11/17 13:11:01

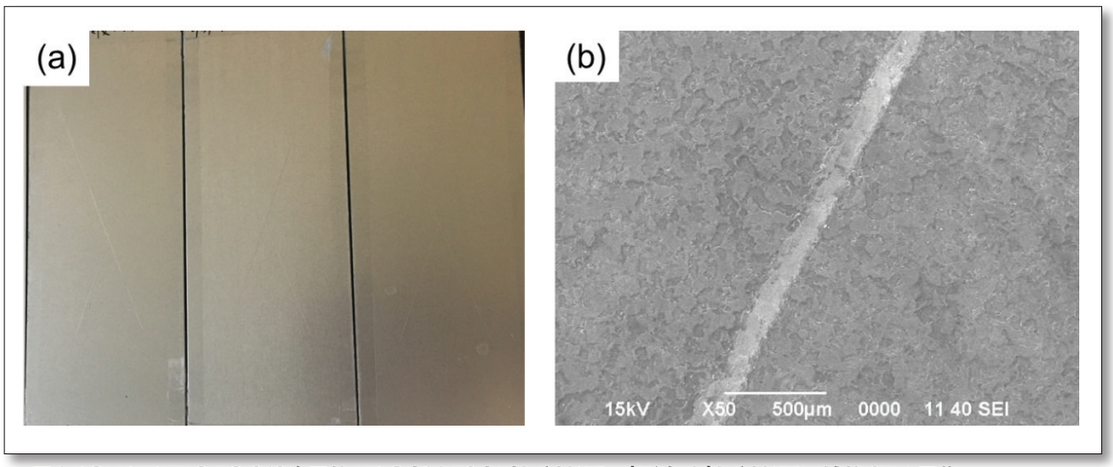

图4 BONDERITE O-TO 968涂层的 HDG 板上72小时切割断面: a)形态, b)切割断面区域的 SEM 图像

佳，虽然烘培或堆叠耐性或许会比较好。因而，膜重必须在应用此钝化产品到金属基材时得到良好的控制。

中性盐雾试验(NSST) 在ASTM B117条件下(35° C, 5% NaCl, pH 6.5-7.2)的结果如表1所示。它显示了有BONDERITE O-TO 968钝化涂层(1.0g/m²) 的 HDG 基材的腐蚀区域百分比与盐雾时间之间的函数关系。直到96小时尚未观测到任何腐蚀。甚至超过120小时 NSST 后，只有低于1%的腐蚀区域，显示了非常好的抗腐蚀性能。

BONDERITE O-TO 968 显示了绝佳的耐油性能，并获得了在中国的关键大客户的认证。为了评估涂层性能，我们在主动测试环境下进行了一系列测试。Bonderite O-TO 968 和一种市面上可见的钝化产品被涂覆到 HDG 基材上（涂层重量是大约 1.0g/m²）并在室温下干燥五分钟。然后一薄层防锈油施加到表面。预期防锈油能够轻松穿透涂层，因为涂层尚未完全固化。该板在前述 NSST 条件下测试了72小时。

图 2 显示了 BONDERITE O-TO 968 与另一种市面上可见的钝化产品的耐油性能对比。在用BONDERITE O-TO 968 (参见图2a)涂层的板上未见到白锈，而另一个产品显示了白色腐蚀层(参见 图2b)。

我们用截面 SEM-EDX 来分析钝化涂层。在图3a中，能够看到一个厚度大约 1μm，均匀致密的钝化涂层。在图3b中，BONDERITE O-TO 968 涂层主要元素的分布如图示。碳位于被动涂层的表面，而硅倾向于靠近基材。假设这样的分布是因为硅烷良好的水解与缩聚形成，而这样的分布则有利于钝化膜增强涂覆性能以及附着力特性。

图4a显示了有 BONDERITE O-TO 968 涂层的 HDG 钢切割断面在 72小时 NSST测试后的整体形态。所有板表面甚至切割断面都没有白色腐蚀产品出现。切割断面的 SEM 图形在图4b中显示，显示出甚至在切割部分的边缘都没有腐蚀的出现。

如果涂层发生任何腐蚀损害或任何缺陷，在涂层下的金属相当于阴极，而损坏的区域相当于阳极。在此条件下，假设BONDERITE O-TO 968 释放出了包含价态金属复合物的腐蚀抑制物。该腐蚀抑制物到达缺陷处并形成屏障涂层从而阻止了腐蚀的进一步损害。这个腐蚀保护机制被称作自愈效应。钝化薄膜的自愈效应的整体情况如图5所示。

我们还研究了 BONDERITE O-TO 968 涂层的其它特性。各种试验结果如图6所示。

- 6a：耐碱性（2% FC-363G 的涂层板，50° C 下2分钟以及48小时 NSST
- 6b：耐烘培性（在240° C 下烘培已涂薄膜的板20分钟，再测试颜色变化ΔE)

2.4 MSC17-15 NEW.indd 65 3/11/17 13:11:09

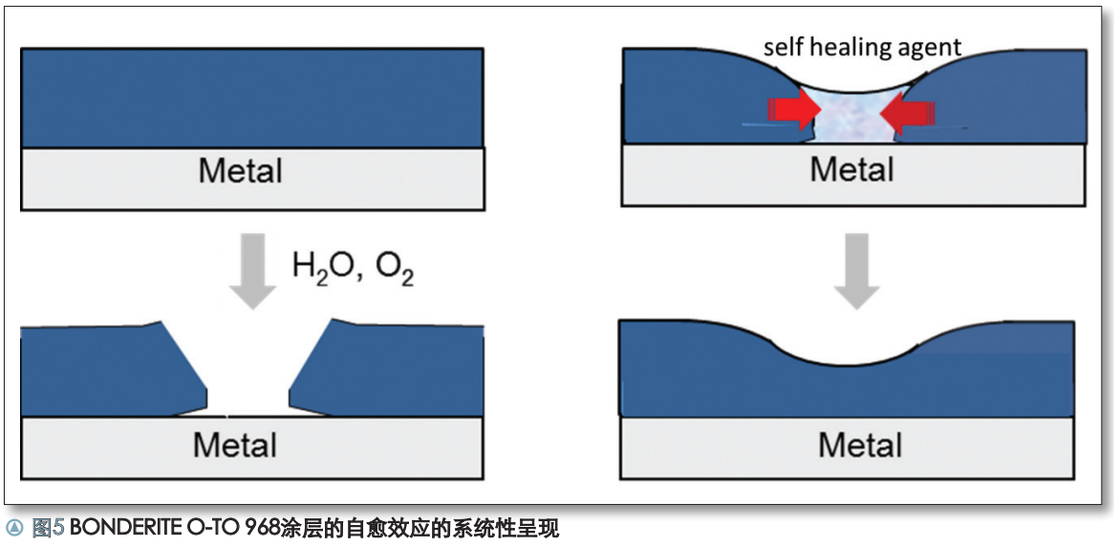

图5 BONDERITE O-TO 968涂层的自愈效应的系统性呈现

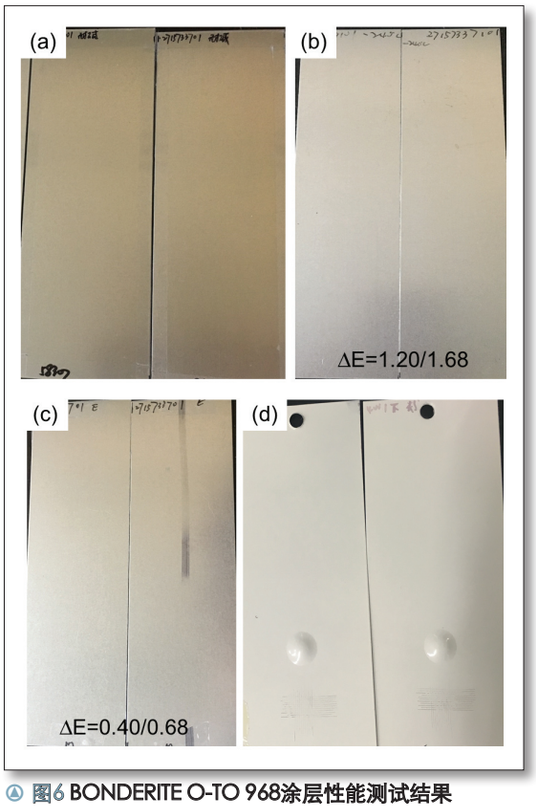

图6 BONDERITE O-TO 968涂层性能测试结果
a) 耐碱性 b) 耐高温性能 c) 耐溶剂性 d) 涂装性能

- 6c：溶剂耐性（以 80% EtOH/MEK 30次/20次来回刮涂层板，再测试颜色变化ΔE）
- 6d：涂覆性能（（粉剂喷绘） (Akzo Nobel EA05BH)、DFT 40-60μ、珩磨网纹以及 5J冲击）

结果显示该钝化涂层性能良好，不仅在耐油抗性方面，在腐蚀保护、热抗性、化学抗性也是如此，并且对顶层涂层有着良好的附着力。

结论

BONDERITE O-TO 968是一种新型的有机-无机混合无铬钝化产品，提供均匀致密的钝化膜以保护HDG 基材免受腐蚀。这个新开发的防腐蚀薄膜显示了卓越的耐油抗性和耐热与化学抗性。此外，它也提供了良好的涂装性能。BONDERITE O-TO 968 在注重解决铬基涂层带来的环境和可持续发展问题的同事，也能为客户提供更多益处，例如耐油性，是目前市场上的钝化产品所不能提供的。MS

作者均是总部位于上海的汉高（中国）有限公司员工

联系电邮： emily.mullins@henkel.com

2.4 MSC17-15 NEW.indd 66 3/11/17 13:11:21