

冷轧钢板表面锆化膜的制备及电化学性能分析

郝玉林, 生海, 黎敏

(首钢集团有限公司技术研究院 用户技术研究所, 北京 100043)

摘要: **目的** 研究冷轧钢板表面状态对在其表面制备锆化膜性能的影响。**方法** 以 A、B、C 三种不同品种的冷轧钢板为基材, 在其表面制备锆化转化膜。使用扫描电子显微镜及电化学分析方法研究基材的表面状态。使用 X 射线荧光光谱测厚仪、辉光放电光谱仪及扫描电子显微镜分析锆化转化膜的膜重、Zr 元素随深度的分布状态及表面形貌, 并分析锆化膜的电化学性能。**结果** A、B、C 三种基材的开路电位依次是 -0.66、-0.61、-0.55 V, 电荷传输电阻依次是 647.9、798.8、1161 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明 3 种基材的表面活性依次减弱, 表面导电能力减弱。A、B、C 三种钢材表面制备的锆化膜膜重依次是 87.28、65.39、31.48 mg/m^2 , 电荷传输电阻依次是 863.7、920.8、2724 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。**结论** 钢板表面活性会显著影响表面锆化膜的性能。钢板表面活性越大, 其在锆化液中的活性也越大, 锆化反应越剧烈, 其表面沉积的锆化膜膜重越大, 耐蚀性越弱。钢板表面沉积锆化膜后, 耐蚀性增强。

关键词: 冷轧钢板; 表面活性; 锆化膜; 耐蚀性; 电荷传输电阻; 膜重

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0208-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.032

Preparation of Zirconium Conversion Film on Surface of Cold-rolled Steel Sheet and Analysis of Its Electrochemistry Property

HAO Yu-lin, SHENG Hai, LI Min

(Department of Application Technology, Shougang Co. Ltd of Research Institute of Technology, Beijing 100043, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of surface state of cold-rolled steel plate on properties of zirconium film prepared on its surface. Three kinds of cold-rolled steel sheet were used as substrates to prepare zirconium conversion films on the sheet surfaces. The surface state of substrate was studied with scanning electron microscope and in the method of electrochemical analysis. Film weight, depth distribution of Zr element, surface morphology of the zirconium conversion film was analyzed with X ray fluorescence spectrometer, glow discharge spectrometer and scanning electron microscope, respectively. Electrochemical performance of the zirconium film was analyzed. Open circuit potential of A, B and C substrate was -0.66, -0.61 and -0.55 V, respectively. Charge transfer resistance was 647.9, 798.8 and 1161 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively. Surface activity of the three substrates decreased in turn and the surface conductivity weakened. Weight of zirconium films on the surface of A, B and C was 87.28, 65.39 and 31.48 mg/m^2 in turn, and the charge transfer resistance is 863.7, 920.8, 2724 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively. Surface activity of steel plate can significantly affect properties of the zirconium conversion film. The higher the surface activity of the steel plate is, the greater the activity in the zirconification fluid is; the more violent the zirconification reaction is, and the greater the deposited zirconium film is, the weaker the corrosion resistance is. Corrosion resistance of the steel plates is enhanced after

收稿日期: 2017-11-05; 修订日期: 2017-12-20

Received: 2017-11-05; Revised: 2017-12-20

作者简介: 郝玉林 (1988—), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为汽车板涂装与腐蚀。

Biography: HAO Yu-lin (1988—), Male, Master degree, Engineer, Research focus: coating and corrosion.

zirconium film is deposited.

KEY WORDS: cold rolled steel plate; surface activity; zirconium film; corrosion resistance; charge transfer resistance; film weight

汽车涂装是汽车制造过程中的关键工序，直接影响汽车的外观及服役寿命等，因此汽车涂装技术是相关技术工作者的重要关注点^[1-3]。目前，汽车车身电泳处理前，一般需要进行磷化处理，以提高汽车板与漆层之间的结合力以及整个涂层体系的耐蚀性。磷化技术经过 50 多年的飞速发展，已臻于成熟。但是，该技术也存在一些较为明显的缺点，磷化处理一般需在加热条件下进行，能耗较大，磷化液中含有较多危害性较大的元素，例如磷、镍等，磷化之前需要对基材进行表调，工序冗长复杂^[4-6]。随着科技的进步以及环保要求的提高，无磷前处理技术替代磷化技术已成为趋势。

锆盐转化膜技术，作为一种无磷前处理技术，可在常温下进行，无需表调工序，过程几乎无沉渣，具有环保、能耗低以及成本低等优势^[7-9]。目前，众多汽车厂已采用锆盐转化膜技术代替传统磷化技术。汽车车身采用多品种冷轧钢板，当车身总成采用锆化工艺时，不同品种冷轧钢板的锆化膜质量可能出现差异。本文以 3 种不同冷轧钢板为基材，在其表面制备锆化膜，并研究钢板及锆化膜的表面状态、电化学性能等，建立起二者之间的联系。

1 试验

1.1 试验基材

选用 3 种不同品种的钢材作为成膜基材，成分如表 1 所示。

表 1 基材成分
Tab.1 Substrate composition

Substrate					
	C	Mn	S	P	wt% Al
A	≤0.008	≤1.20	≤0.020	≤0.10	≥0.015
B	≤0.06	≤0.70	≤0.025	≤0.08	≥0.015
C	≤0.08	≤0.40	≤0.020	≤0.025	

1.2 锆化膜的制备

首先采用脱脂剂将基材表面的油脂去除，随后使用去离子水漂洗基材表面，然后在室温下将基材浸渍在锆化液中 3 min 即可成膜。成膜过程中需对基材进行摇摆晃动，以模拟汽车主机厂实际的锆化过程。锆化液的主要成分及工艺如表 2 所示。

表 2 锆化液主要成分及工艺
Tab.2 Main components and processes of zirconium solution

Controlling factors	Level
A agent concentration	0.6~1.4 absorption spectrum
B agent concentration	0.1~0.5 absorption spectrum
Free fluorine	20~100 mg/L
Temperature	Indoor temperature
Time	180 s
pH value	3.5~4.5

1.3 性能测试方法

使用场发射扫描电镜（S-3400NII，日本日立公司）分析基材与锆化膜的表面形貌。使用 X 射线荧光光谱仪（ARL9800，瑞士赛默飞舍尔公司）测定锆化膜的膜重。使用辉光光谱仪（GDS850A，美国力可公司）分析锆化膜表面 Zr 元素深度分布状态。使用电化学工作站（PARSTAT2273，美国普林斯顿公司）进行电化学性能分析，电解质为 3.5%NaCl 溶液及锆化液，电极系统为三电极体系，对电极采用铂电极，参比电极采用饱和甘汞电极，所研究试样作为工作电极（腐蚀面积为 1 cm²）。交流阻抗谱的频率测试范围为 10⁵~10⁻² Hz，振幅为 10 mV。

2 试验结果及分析

2.1 基材表面状态及活性

图 1 为 3 种基材的表面形貌。可以看出，B 和 C 基材表面为典型的毛化辊转印形貌，较为平坦均匀，缺陷较少。由于钢种的特性，A 基材表面则出现较为明显的破碎结构，且其表面较易出现一些黑色的氧化点，这些黑色氧化点是由于退火过程中合金元素氧化造成的^[10]。

图 2 为 3 种基材在 3.5%NaCl 溶液中的开路电位图。可以看出，经过 900 s，A、B、C 三种基材的开路电位依次稳定在-0.66、-0.61、-0.55 V 左右，这说明 3 种基材的表面活性依次减弱，被腐蚀的倾向降低。开路电位差异性的原因在于基材钢种合金元素的具体含量有所区别，并且退火过程中汽车板的合金元素易发生富集，不同工艺导致不同程度的元素富集，最终导致基材表面的开路电位出现区别。结合基材的

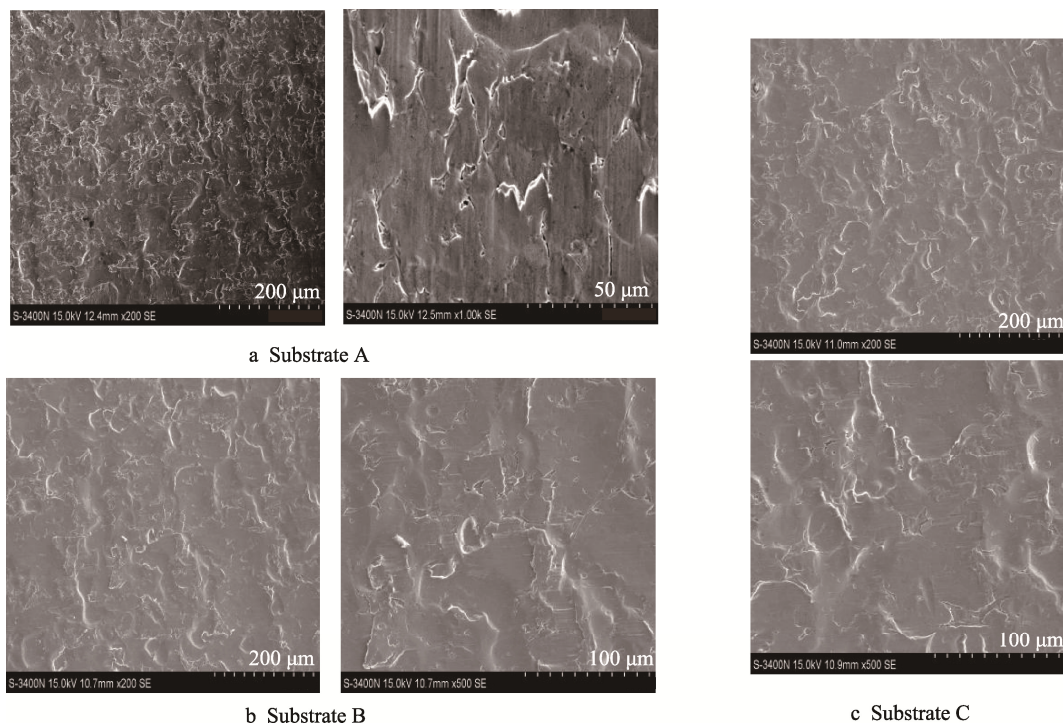


图1 基材表面形貌
Fig.1 SEM of substrates

表面形貌(图1)可知,A基材表面黑色氧化点较多,合金元素富集程度较大,其他缺陷也较多,因此A基材的开路电位较负,活性较大。

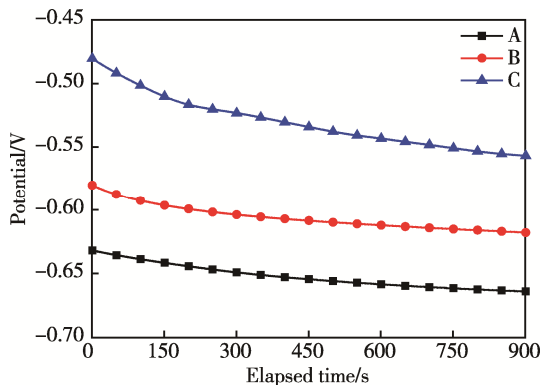


图2 基材于3.5%NaCl溶液中的开路电位
Fig.2 Open circuit potential of substrates in 3.5%NaCl solution

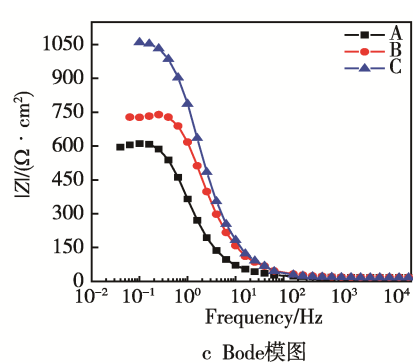
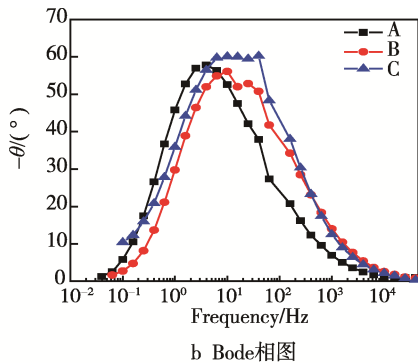
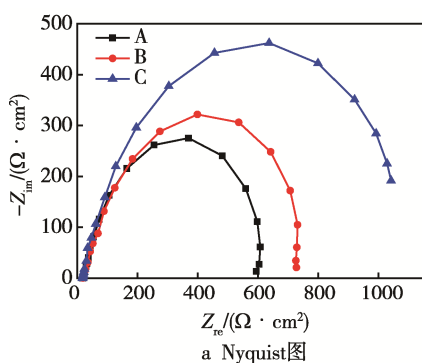


图3 基材在3.5%NaCl溶液中的交流阻抗谱图

Fig.3 Alternating-current impedance spectroscopy of substrates in 3.5%NaCl solution:
a) Nyquist figure, b) Bode angle figure, c) Bode magnitude figure

图3为基材在3.5%NaCl溶液中的交流阻抗谱图。使用图4所示的等效电路对交流阻抗谱进行拟合,其中, R_s 表示工作电极与饱和甘汞电极(SCE)之间的溶液电阻, Q_{dl} 表示具有“弥散效应”的双电层电容, R_{ct} 代表电荷传递电阻,电荷传递电阻直接影响电化学反应过程中电荷的传递与转移,电荷传递电阻越大,表明基材表面导电能力越弱,对腐蚀性离子的隔离能力越强,电化学反应进程被抑制^[11]。拟合结果见表3,依据表3可知,A、B、C基材的 R_{ct} 值依次增大,即表面导电能力依次减弱,这与开路电位所表征的表面活性一致。相对于B和C,A基材的表面活性较大。依据A基材的表面形貌,可推断是由于其表面结构缺陷如表面破碎、氧化点较多,使得基材表面微电池增多,导致表面活性较大,电化学反应强烈^[12]。

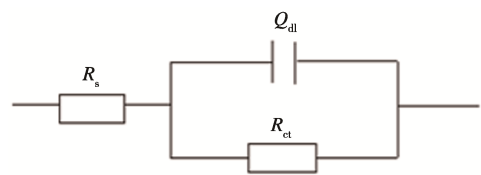


图 4 基材在 3.5%NaCl 溶液中交流阻抗谱的等效电路
Fig.4 AC impedance spectroscopy equivalent circuit of sub-
strates in 3.5%NaCl solution

表 3 基材在 3.5%NaCl 溶液中交流阻抗谱的拟合结果
Tab.3 AC impedance spectroscopy fitting results of sub-
strates in 3.5%NaCl solution

Substrate	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\times 10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
A	18.45	4.80	647.9
B	18.53	2.22	798.8
C	17.47	1.80	1161

2.2 锆化膜的表面形貌

图 5 所示为三种基材表面所形成的锆化膜的表

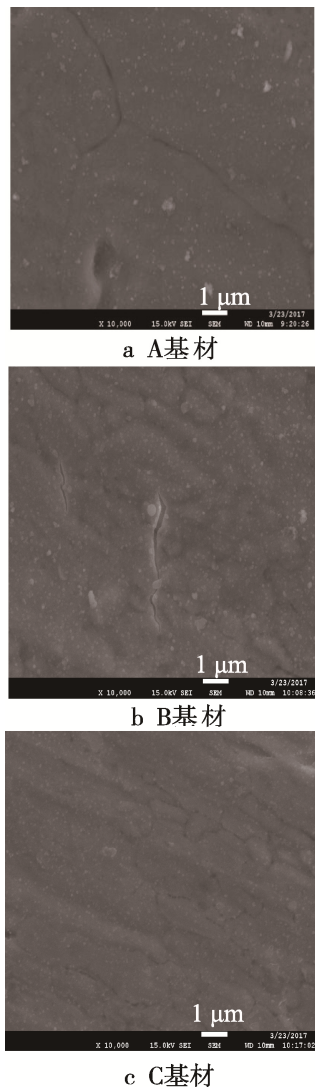


图 5 基材表面锆化膜的表面形貌
Fig.5 SEM of zirconium films on substrates: a) substrate A, b)
substrate B, c) substrate C

面形貌。从图 5 可以看出，钢板表面的锆化膜属于无定型膜，由纳米颗粒弥散分布在钢铁表面而成。锆化膜紧密附着在钢铁表面，较为均匀平整，但有些部位存在微裂纹。

2.3 锆化膜的膜重与表面元素深度分布

图 6 为三种基材表面锆化膜的膜重，锆化膜的膜重以 Zr 元素的质量来表征。可见，A、B、C 表面锆化膜的膜重依次减小。

图 7 为 3 种锆化膜表面 Zr 元素深度分布示意图。根据图 7 可知，A、B、C 三种材料表面锆化膜 Zr 元素的质量分数依次减小，与锆化膜的膜重规律一致。

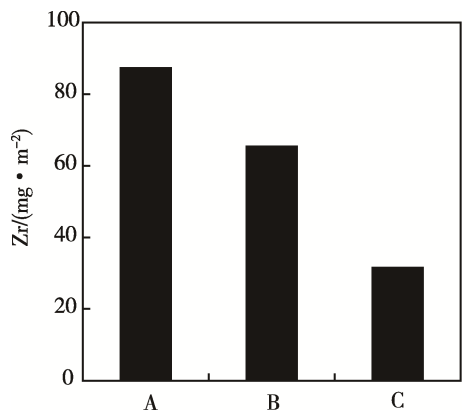


图 6 基材表面锆化膜膜重
Fig.6 Weight of zirconium film on substrates

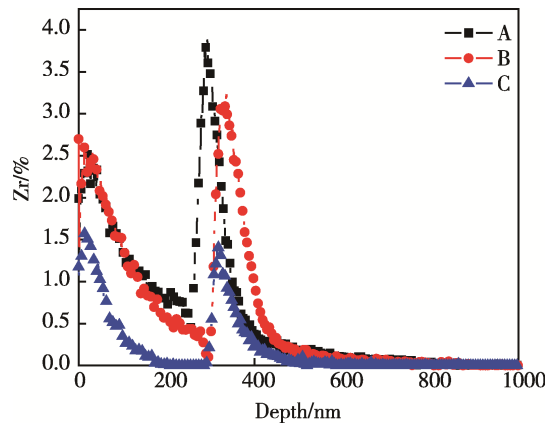


图 7 锆化膜表面 Zr 元素深度分布示意图
Fig.7 Schematic diagram of depth distribution of Zr element
on zirconium film surface

2.4 锆化膜的电化学性能

图 8 为锆化膜的交流阻抗谱图。使用图 9 所示的等效电路图对电化学阻抗谱进行拟合，结果见表 4。其中， R_s 表示工作电极与饱和甘汞电极之间的溶液电阻， Q_{film} 表示具有“弥散效应”的锆化膜电容， R_{film} 表示锆化膜的电阻， Q_{dl} 表示具有“弥散效应”的双电层电容， R_{ct} 为电荷传递电阻。 Q_{film} 、 R_{film} 对应于高频段的时间常数，能够表征锆化膜与电解质界面的特性， Q_{dl} 、 R_{ct} 对应于低

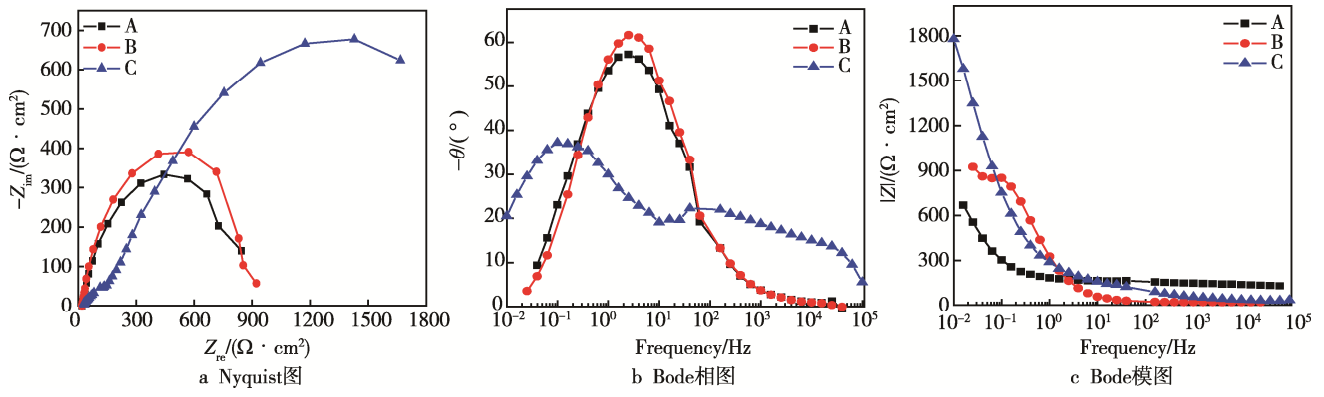


图8 钎化膜于3.5%NaCl溶液交流阻抗谱图

Fig.8 Alternating-current impedance spectroscopy of zirconium films in 3.5%NaCl solution: a) Nyquist figure, b) Bode angle figure, c) Bode magnitude figure

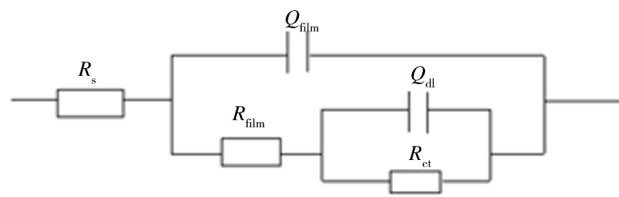


图9 钎化膜交流阻抗谱等效电路

Fig.9 Equivalent circuit of alternating-current impedance spectroscopy of zirconium films

表4 钎化膜交流阻抗谱拟合结果

Tab.4 Fitting result of alternating-current impedance spectroscopy of zirconium films

Zirconium film	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{\text{film}}/(\times 10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{\text{film}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{\text{dl}}/(\times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
A	19.08	6.02	27.89	22.7	863.7
B	19.94	4.99	157.3	9.49	920.8
C	25.78	5.43	212.4	117	2724

频段的时间常数，能够表征基材与电解质界面的特性。A、B、C 钎化膜的电荷传递电阻依次增大，说明钎化膜电化学反应过程中的电荷传递难度增大，耐腐蚀性增强。同时，根据基材及钎化膜电荷传递电阻的大小，可知钢板表面沉积钎化膜后，耐腐蚀性增强。

2.5 基材表面活性对钎化膜性能的影响

图10为A、B、C三种基材在钎化液中的开路电位。可以看出，A基材在最初25s左右以内、B和C基材在最初15s左右以内，开路电位负移。这是由于钎化液中的氟离子对钢铁表面快速的酸蚀作用造成的。随后电位上升，电位上升是由于钢铁表面成膜造成的。A基材电位上升阶段的时间最长，B基材次之，C基材最短，即A、B、C基材的有效成膜时间依次减少。这是由于A基材的表面活性大，酸蚀反应剧烈，形成的铁离子含量最多，随后铁离子参与了钎元素的沉积，最终形成的钎化膜膜重较重^[13-15]。

图11为3种基材在钎化液中的交流阻抗谱，利用图4所示的等效电路对交流阻抗谱进行拟合，拟合结果见表5。从表5可以看出，A、B、C三种材料的

R_{ct} 值依次增大，说明其导通能力减弱，表面活性减弱。进而，A、B、C 三种基材在钎化液中的酸蚀反应依次减弱，造成最终的钎化膜膜重减小。

根据以上钢板表面状态的分析以及钎化膜电化学性能的分析可知，钢板表面的活性对钢板钎化过程产生影响。即钢板表面活性越大，表面导电能力越强，钢板在钎化液中的反应活性越大，钎化反应越剧烈，最终形成的钎化膜越重，耐腐蚀性越弱。这

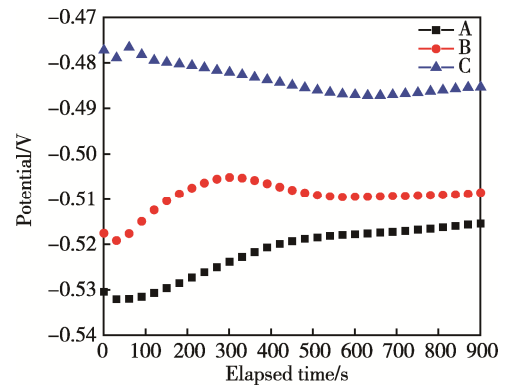


图10 基材在钎化液中的开路电位

Fig.10 Open circuit potential of substrates in zirconium solution

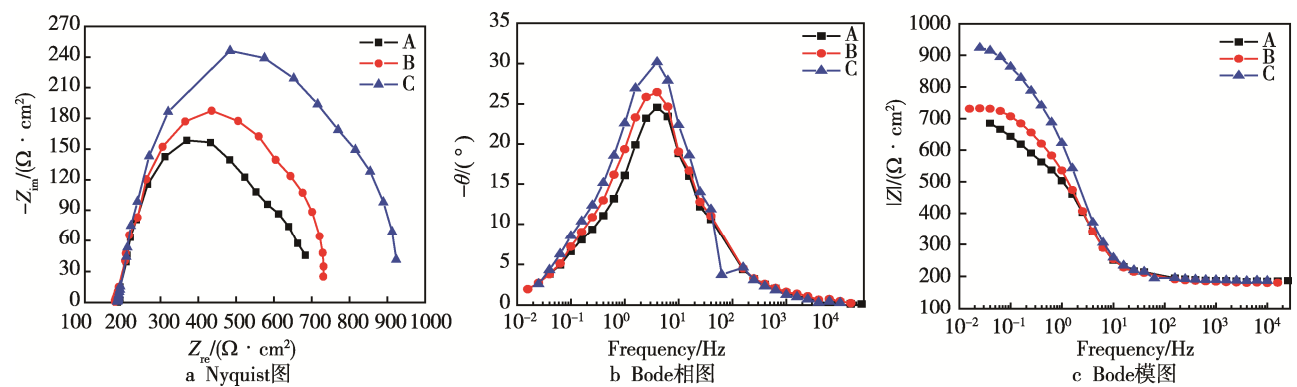


图 11 基板于锆化液中的交流阻抗谱
Fig.11 Alternating-current impedance spectroscopy of substrate in zirconium solution
a) Nyquist figure, b) Bode angle figure, c) Bode magnitude figure

表 5 基板于锆化液中交流阻抗谱的拟合结果
Tab.5 AC impedance spectroscopy fitting results of sub-
strates in zirconium solution

Substrate	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\times 10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
A	18.47	3.90	486.6
B	18.16	3.82	562
C	18.68	3.19	733.8

可能是由于锆化反应越剧烈，基材以及所形成的锆化膜缺陷就越多。

一般来说，冷轧汽车板表面锆化膜的膜重一般在 $30 \sim 70 \text{ mg/m}^2$ 。如若锆化膜太厚，可能会对后续的电泳过程造成负面影响。因此，要适当改善钢板表面质量，降低钢板表面的活性。以 A 钢为例，对其生产过程中的卷曲工艺、连退工艺进行优化，其表面质量得到改善，表面活性降低，在其表面所形成的锆化膜的膜重在合理范围内。同时，对 A 钢表面进行打磨，也可以降低材料表面活性，所形成的锆化膜的质量得到改善。

3 结论

- 1) 基材表面缺陷越多，开路电位越负，电荷传递电阻越小，即表面活性越强，耐蚀性越弱。
- 2) 基材的表面活性越强，其在锆化液中的反应越剧烈，所形成的锆化膜膜重越厚，耐蚀性越弱。
- 3) 基材表面沉积锆化膜后，耐蚀性增强。

参考文献：

[1] 吴涛. 汽车涂装技术发展趋势及中国汽车涂装的对策[J]. 中国涂料, 2014, 29(8): 19-23.
WU Tao. Development Tendency of Vehicle Painting Technology and Vehicle Painting Strategies in Chi-

na[J]. China Coatings, 2014, 29(8): 19-23.

[2] 吴涛. 汽车涂装技术的最新动态[J]. 表面工程资讯, 2004, 4(4): 1-2.
WU Tao. Latest Developments in Automotive Coating Technology[J]. Information of Surface Engineering, 2004, 4(4): 1-2.

[3] 王锡春. 展望 21 世纪汽车涂装技术[J]. 材料保护, 2000, 33(1): 61-64.
WANG Xi-chun. Prospect on Painting Technology for Automobile in 21st Century[J]. Materials Protection, 2000, 33(1): 61-64.

[4] 郝晓东, 刘昕, 张建, 等. 钢板表面状态对磷酸盐保护膜的影响[J]. 轧钢, 2013, 30(6): 25-28.
HAO Xiao-dong, LIU Xin, ZHANG Jian, et al. Influences of Plate Surface States on Phosphate Protective Film[J]. Steel Rolling, 2013, 30(6): 25-28.

[5] 林碧兰, 卢锦堂, 孔纲. 几种改进磷化膜耐蚀性对比和自修复性初探[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 37-40.
LIN Bi-lan, LU Jin-tang, KONG Gang. Anti-corrosion Comparison and Self-repairing Preliminary Discussion of Several Modified Phosphate Coatings[J]. Surface Technology, 2010, 39(1): 37-40.

[6] AMINI R, VAKILI H, RAMEZANZADEH B. Studying the Effects of Poly (vinyl) Alcohol on the Morphology and Anti-corrosion Performance of Phosphate Coating Applied on Steel Surface[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 58: 542-551.

[7] 王春霞, 杨晓燕. 铝合金表面锆盐转化膜的制备及其性能[J]. 材料保护, 2010, 43(2): 36-37.
WANG Chun-xia, YANG Xiao-yan. Preparation and Performance of Zirconium Salt Conversion Film on Aluminum Alloy[J]. Materials Protection, 2010, 43(2): 36-37.

[8] ESPITIA-CABRERA I, OROZCO-HERNÁNDEZ H D, BARTOLO-PÉREZ P, et al. Nanostructure Charac-

- terization in Single and Multi Layer Yttria Stabilized Zirconia Films Using XPS, SEM, EDS and AFM[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(3): 211-216.
- [9] 王—建, 钟金环, 陆国建, 等. 金属件涂装前纳米级转化膜处理工艺技术[J]. 现代涂料与涂装, 2012, 15(4): 58-62.
WANG Yi-jian, ZHONG Jin-huan, LU Guo-jian, et al. Nanometer Conversion Film Pretreatment Processing Technology of Metal Part Coating[J]. Modern Paint and Finishing, 2012, 15(4): 58-62.
- [10] 凌全伟, 董磊. 热镀锌线上炉内带钢表面选择性氧化的影响因素分析[J]. 冶金能源, 2011, 30(1): 39-42.
LING Quan-wei, DONG Lei. Analyzing of Influence Factors about Selective Oxidation on the Steel Surface in the Furnace for CGL[J]. Energy for Metallurgical Industry, 2011, 30(1): 39-42.
- [11] 王芸, 汤滢, 谢长生, 等. 电化学阻抗谱在材料研究中的应用[J]. 材料导报, 2011, 25(13): 5-9.
WANG Yun, TANG Ying, XIE Chang-sheng, et al. The Applications of the Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Materials Researches[J]. Materials Review, 2011, 25(13): 5-9.
- [12] 余景明. 钢板表面麻点原因浅析[J]. 宽厚板, 2004, 10(3): 12-13.
YU Jing-ming. Brief Analysis of Causes for Pitting on Plate Surface[J]. Wide and Heavy Plate, 2004, 10(3): 12-13.
- [13] 杨进. 钢铁表面氧化锆转化膜电化学特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
YANG Jin. Study on Electrochemical Characteristics of Zirconia Conversion Film on Steel Surface[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [14] 于强, 马艳玲, 于升学, 等. 镁合金表面黄色锆盐转化膜的性能[J]. 电镀与涂饰, 2017(5): 243-247.
YU Qiang, MA Yan-ling, YU Sheng-xue, et al. Properties of Yellow Zirconium Salt Conversion Film on Magnesium Alloy Surface[J]. Electroplating & Finishing, 2017(5): 243-247.
- [15] 张书弟, 李丽华, 杨延格, 等. 前处理工艺对镁合金钛/锆转化膜耐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(5): 461-467.
ZHANG Shu-di, LI Li-hua, YANG Yan-ge, et al. Influence of Pretreatment Process on Corrosion Resistance of Magnesium Alloy Titanium/Zirconium Conversion Film[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2016, 28(5): 461-467.