

金属材料表面锆系纳米转化膜的制备及性能研究

摘要

金属材料表面进行电涂或粉末涂覆前，通常采用铬酸盐钝化工艺或磷酸钝化工艺来提高耐腐蚀性或涂膜的附着性，但前者有高毒性与后者淤渣难以处理的问题。为此，本文探讨锆系纳米转化膜形成工艺及耐腐蚀性能的测试。经中性盐雾腐蚀性能测试结果表明，锆系纳米转化剂所获得的转化膜，具有优异的耐腐蚀性能，可以替代传统的铬酸盐及磷酸盐钝化工艺。

1、前言

对金属材料例如铁、锌、铝等表面进行电涂或粉末涂覆前，为了提高工件的耐腐蚀性或与涂膜之间的附着性，通常进行化学转化处理。

通常产业界广泛采用铬酸盐钝化法处理金属以延长锈蚀时间。铬酸盐层是由三价和六价铬的复合氧化物与氢氧化物所组成，如 Cr_2O_3 形成保护膜保护基材免受外界环境的腐蚀。Cr(VI)会与加工后造成基材曝露部份进行还原反应形成 Cr(III)化合物覆盖于缺陷部份，达到自我修复的能力，使得此层具有优异的防腐蚀作用。尽管铬酸盐有效抑制白锈的产生，但由于六价铬的高毒性与致癌对环境造成重大的危害。随着环保的要求和欧盟的 ROHS、ELV 和 WEEE 法规的实施，在 2003

年就已经开始限制六价铬钝化产品得的进口。另外，磷酸锌钝化工艺亦被广泛使用。然而，磷酸锌处理剂进行金属表面处理时，会产生大量淤渣。磷酸根离子会使环境富营养化，增加后续清除淤渣与废水的处理成本，不具有经济优势。因此为了环保问题及经济优势，急待开发无磷无铬钝化液。其中以钛或和锆体系的钝化工艺研究较多也最具有潜力。钛、锆金属氧化物或氢氧化物具有不被酸或碱所侵蚀的化学上之安定性质。此外，前述金属氧化物或氢氧化物透过金属和氧形成网状结构沉积于基材表面上，阻绝水、氧和腐蚀促进成份，达到良好的耐蚀性能。本文以锆系纳米转化剂对各种金属表面进行钝化处理，可获得很高的耐蚀性能及对涂层附着能力。

2、工艺流程与试验方法

2-1 工艺流程

纳米转化工艺流程如下：

喷粉，油漆工艺流程

脱脂→水洗→纳米转化→水洗→纯水洗→干燥→喷涂→烘干

电泳工艺流程

脱脂→水洗→纳米转化→水洗→纯水洗→电泳→烘干

2-2 纳米转化剂技术指标

表 2-1 工作液的技术指标

	外观	游离酸度	总酸度	pH
青烽锆系 纳米转化剂	无色透明状	0.8 - 1.2	2 - 3	3.0 - 4.0

使用时按体积比，原液：水 = 1:19 兑水搅拌均匀。钝化温度 20-40℃，钝化时间 90 - 180s，pH 值用氨水或氢氧化钠调节 3.0 - 4.0 范围。

2-3 测试方法

2-3-1 附着力测试：采用 QFZ 型漆膜附着力试验仪测试

2-3-2 纳米转化膜恒温恒湿耐蚀性测试：基材经由纳米转化剂处理后置放于温度 35℃、湿度 80% 的恒温恒湿箱测试，以基材表面开始产生锈蚀来评价纳米转化膜的耐蚀性。

2-3-3 中性盐雾腐蚀试验：按 GB/T1771-2007 进行，采用连续喷雾方式，将涂覆后的试样沿对角线方向划开，以试样对角线两边的脱皮宽度或起泡大小来评价涂覆后纳米转化膜的耐蚀性。

3、结果与讨论

3-1 成膜机理

成膜机理主要是利用 H_2ZrF_6 和 HF 之平衡反应，在基材表面上析出纳

米转化膜。一般锆盐在足够量的氢氟酸水溶液中，会以 H_2ZrF_6 的形式存在。在此， H_2ZrF_6 和 HF 之间，有下述平衡反应发生

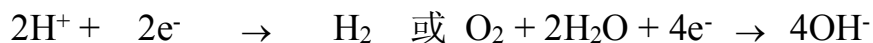


当金属板试样置于锆盐酸性溶液中，金属表面即发生腐蚀微电池反应。

在阳极发生金属的溶解：



在阴极发生 O_2 、 H^+ 等去极化剂的还原：



在阴极区的还原反应导致金属层表面局部的 pH 值升高，促进氟锆酸解离，析出表面皮膜之主要成份 ZrO_2 。同时，溶液中的氟离子捕捉剂与氟离子形成稳定的氟络合物，以这种方式降低经由氟锆酸解离出的氟离子浓度，有效促进钝化膜的形成。

3-3 铝系纳米转化膜性能测试

3-3-1 冷轧板裸膜及涂覆后性能测试

工艺	基材	裸膜恒温恒湿测试	电泳 500 h NSS	喷粉 500 h NSS	油漆 200 h NSS
青烽铝系纳米转化剂	冷轧板	48h	<3.0mm	<3.2mm	<3.5mm

3-3-2 镀锌板涂覆后性能测试

工艺	基材	喷粉 100 h NSS	喷粉 300 h NSS	油漆 300 h NSS	电泳 500 h NSS
青烽铝系纳米转化剂	镀锌板	<1mm	<3.5mm	<8mm	<5mm

3-3-3 铝板裸膜及涂覆后性能测试

工艺	基材	裸膜 72 h NSS	裸膜 120 h NSS	喷粉 500 h NSS	油漆 500 h NSS
青烽铝系纳米转化剂	铝材	未出现锈蚀	腐蚀面积 <10%	<1mm	<1mm

注：(1) 金属素材与涂料均由客户提供

(2) 各项涂层的百格试验均合格

(3) 数值代表划痕周围锈蚀或起泡(镀锌板材)蔓延程度



冷轧板油漆

冷轧板电泳

镀锌板油漆

镀锌板喷粉

铝材喷粉

3-4 锆系纳米转化膜特点

3-4-1 锆系纳米转化膜与传统工艺处理流程比较

一般传统磷化前处理系统工序较为繁复，如皮膜前的表面调整，以及最终的钝化。除了工序比锆系纳米转化膜繁复外，在建线成本及药剂使用成本，皆不利于经济效益的竞争优势。

传统磷化

脱脂 → 水洗 → 水洗 → 表调 → 磷化 → 水洗 → 水洗 → 钝化 → 纯水洗

纳米陶磁转化

脱脂 → 水洗 → 水洗 → 纳米转化 → 纯水洗

3-4-2 锆系纳米转化膜的优点

- * 不含有重金属镍、铬成分，减轻废水处理和环境负担。
- * 具有增加涂料结合力、提高耐蚀性能，已相当传统的磷化。
- * 适用于钢铁、锌、铝多种金属前处理。
- * 可兼容现有的前处理生产线(浸渍或喷淋)，节约设备成本。
- * 于常温下操作，短的处理时间，无需表面调整及钝化可节约成本。
- * 几乎没有沉渣，不堵塞喷嘴，减少废弃物处理成本。

4、结论

青烽公司锆系纳米转化膜是一种无公害非铬酸盐处理剂，利用湿式沉积方法在各种金属表面形成纳米转化膜；可以获得优异耐腐蚀性与增强与涂料密接性。此产品可代替铬酸盐处理剂，用于汽车 家电 建材领域。此外，由于是不含磷、不含铬的经过表面处理的基材，因此用途可以广泛扩充到容器、餐具及室内建材等。