金属陶化处理技术研究进展

孙致平[1] 纪 忆[2]

1 常州工程职业技术学院机电与汽车工程学院 常州 213164
2 马鞍山市鸿翮实业有限公司研发部 马鞍山 243111

摘 要 近年来，金属陶化处理技术在日益增长的环保压力推动下获得了飞速发展。本文简述了陶化技术的研究现状，重点介绍了陶化技术领域最近数年中在配方研究和机理研究方面取得的进展，并展望了陶化技术未来的发展方向。

关键词 材料失效 陶化 钛/锆基钝化
中图分类号 TG172 **文章编号** 1002-6495(2018)06-0646-07

Recent Progress in Ceramic Conversion Treatment for Metals

SUN Zhiping[1], JI Yi[2]

1 School of Electromechanical and Automobile Engineering, Changzhou Vocational Institute of Engineering, Changzhou 213164, China

2 R&D Department, Ma'anshan Honghe Industrial Co. Ltd., Ma'anshan 243111, China

Correspondent: SUN Zhiping, E-mail: zpsun1982@163.com

Supported by Research Fund of Changzhou Vocational Institute of Engineering (11130300117029)
Manuscript received 2017-11-29, in revised form 2017-12-14

ABSTRACT This review focused on recent achievements on the development of ceramic conversion agents and the formation mechanism of ceramic conversion coatings for metallic materials. The fundamentals of ceramic conversion treatment are also briefly described and some of the future research challenges are discussed.

KEY WORDS defectiveness of material, ceramic conversion, Ti/Zr based conversion

陶化工艺有时又称锆盐钝化工艺、纳米陶瓷工艺等，是指以锆/钛等金属的氧化物在材料表面沉积，以获得类似陶瓷表面的金属氧化物涂层。近年来，陶化工艺作为最有希望代替传统高污染磷化钝化及铬酸盐钝化的技术之一获得了快速发展，已开始在金属表面处理中广泛应用。目前，某些商用陶化技术耐蚀性已基本达到六价铬钝化水平。

钛/锆基陶化工艺目前仍处于快速发展阶段，种类多种多样，与六价铬钝化工艺不同，尚未有通用的最优配方。因此，不同工作中针对不同种类钝化剂所提出的成膜机理也往往差别很大。按照原料钛/锆化合物种类，可以大体将其分为水解缩合及络合离解两大体系。

水解缩合主要用于解释钛酸异丙酯，钛酸正丁酯，硫酸氧钛，碳酸锆铵，乙酰丙酮锆等可水解的有机钛/锆化合物前驱体成膜过程[1-6]。络合物离解沉淀一般用于解释氟锆酸/氟钛酸体系成膜过程[7-9]。

目前，金属陶化工艺的具体实施方法主要有浸泡法、喷淋法、电泳沉积法、涂覆 (辊涂或刷涂) 法等几种，实际实施方法则主要取决于应用领域。按照施加处理液后是否需要水洗，又可分为水洗后干燥及直接干燥两大类。其中，用于浸泡及电泳沉积的陶化液一般需水洗除去多余的未沉淀离子，而用于刷涂法的陶化液一般不可水洗直接干燥，不过也有例外。

资助项目 常州工程职业技术学院科研基金 (11130300 117029)
收稿日期 2017-11-29 **定稿日期** 2017-12-14
作者简介 孙致平，男，1982 年生，博士，工程师
通讯作者 孙致平，E-mail：zpsun1982@163.com，研究方向为聚合物柔性基材表面金属化、金属材料表面处理、金属防腐蚀用有机树脂合成等
DOI 10.11903/1002.6495.2017.285

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 金属陶化剂配方研究进展

单独使用钛/锆化合物作为成膜主剂,所得膜层往往为疏松多孔的网状结构[10],难以提供理想的耐蚀性。因此,实际配方研究中一般需将钛/锆基化合物与一种或多种辅助成膜组分共同使用。其中,最常见的辅助成膜剂为具备封孔作用的各类硅烷偶联剂,另外还有具有缓蚀或自修复作用的金属离子,植酸、单宁酸等有机缓蚀剂,水溶性聚合物或聚合物水性乳液等。此外,近期也有少量陶化主剂本身的优化研究的报道。

1.1 钛/锆-硅烷体系复合

由于硅烷偶联剂进行硅烷成膜的工艺具有无毒、污染小、适用性广泛等众多优点,将硅烷偶联剂用于金属表面处理已成为相关领域的一个主要研究热点。通常认为,硅烷偶联剂的成膜作用是依靠硅烷与金属氧化层表面的羟基脱水连接,生成Me-O-Si键桥固定在材料表面,同时硅烷偶联剂本身相互交联形成主要为硅-氧结构的膜层。

Voevodin等[11,12]提出,以四丙氧基锆(TPOZ)和缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)配合,可在铝合金表面获得具备良好性能的溶胶-凝胶复合涂层,有望在航空工业中取代传统的六价铬涂层。由于钛、锆化合物陶化膜的性能与硅烷成膜特性具有互补性,将这两类成膜剂共同使用形成有机-无机复合膜的工作已有不少报道,有部分种类已开始在实际生产中应用。文献[13]报道的镀锌板用辊涂钝化液配方为γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷0.2%~2.0%、聚乙烯醇0.0~1.0%、碳酸锆铵0.1%~3.0%、余量为水,适合辊涂后干燥使用,所得钝化镀锌板中性盐雾实验144h无白锈,与含铬彩色钝化性能相当。文献[14]报道了一种以含氨基的硅烷偶联剂预聚物及钛/锆化合物作为主要成膜材料的钝化液配方,另外还含有游离氟离子、选自Mg、Zn、Ca、Al、Ga、In、Cu、Fe、Mn、Ni、Co、Ce、Sr、Sn及稀土元素的至少一种金属元素、含氧酸氧化剂、以及表面活性剂。该钝化液可浸渍或辊涂成膜,涂层附着力和耐蚀性良好,且具有优异的储存稳定性。

文献[15]公开了一种双组分陶化-硅烷复合转化膜,A组份包含成膜主盐、氧化性成膜促进剂、缓冲剂及表面活性剂,涂覆干燥后形成0.5~1 μm厚的底层无机化学转化膜;之后使用包含水、硅酸盐、硅烷、硅溶胶、钛酸酯、锆酸酯、水性树脂及助剂的B组份形成2~3 μm厚的顶层有机封闭膜。该转化剂可采用刷涂,辊涂,喷淋等方式施加,可用于船体等大尺寸金属构件防腐,膜层具备优良的耐蚀性和抗玷污性,中性盐雾试验可达336 h以上不变色。王宁涛等[16]采用电镜及电化学方法对钛盐-硅烷两步法复合钝化膜的表面形貌及性能进行了研究,认为复合钝化层耐蚀性主要来自其厚度导致的阻隔效果,硅烷膜层对钛盐钝化层起到封孔作用。

1.2 具备缓蚀性能的金属离子添加剂

为改进陶化涂层的耐蚀性能,与传统的磷化技术相似,向陶化液中添加具有缓蚀性能的金属化合物的工作已有报道。Moutarlier等[17]采用溶胶-凝胶法,以四丙氧基锆及硅烷为前驱体在铝合金表面制备了锆-硅烷钝化层,并采用电化学方法测试了不同种类的金属离子添加剂对该涂层耐蚀性的影响。结果表明,六价铬离子可以有效提升涂层的长期耐蚀性能;三价铈盐由于其高水溶性会从涂层中迅速流失,因而对涂层耐蚀性没有明显帮助;六价钼盐及七价锰盐的添加则导致涂层中生成高可溶性的结晶,对涂层结构造成破坏,因此反而导致涂层耐蚀性能的下降。已有研究中将钼盐及铈盐使用载体固定,以阻止其快速释放,维持缓蚀作用并避免破坏涂层结构。Montemor等[18]以ZrO_2纳米颗粒作为载体;Dias等[19]以沸石作为载体分别实现了钼离子的引入;Yasakau等[20]以钼酸铈晶体纳米线一次向锆-硅烷涂层中引入铈及钼两种元素,并以电化学方法证实了涂层耐蚀性能得到显著提升。

单独使用钒盐可在金属表面形成钝化层,且具有一定的自修复能力,但其耐蚀性相对较差[21,22]。Zhong等[23]以H_2ZrF_6与$NaVO_3$为主剂,并加入$NaNO_3$及硼砂配制成钝化液,以浸泡法制得钒-锆氧化物复合结构为主的钝化膜。其耐蚀性及附着力良好,且涂层划伤后其中所含的V^{5+}可与水反应生成钒盐水合物$VO(OH)_3(H_2O)_2$阻塞断口,因此具有一定的自修复能力。专利[24]公开的铝合金钒-锆钝化剂配方为:氟锆酸(质量浓度40%~50%)30 g、偏钒酸钾10 g、氟化钠2 g、硝酸钙12 g、柠檬酸40 g、双氧水20 g、去离子水900 g,使用时稀释10倍,浸泡-水洗工艺。成品在腐蚀环境(pH值为3的3.5%NaCl溶液,质量分数)中浸泡2 h后,在3.5%NaCl溶液中表面电阻率从$1.622\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$上升至$3.198\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$,说明其具有一定的自修复能力。

1.3 钛/锆-有机缓蚀剂复合

单宁酸和植酸等有机缓蚀剂可与金属离子配位,形成配合物吸附在金属表面,所得膜层均匀致密,但膜层极薄且与基体间附着力较差,无法提供足够的耐蚀性能。与锆/钛基陶化剂共用时,有机缓蚀剂的存在对膜层致密度及耐蚀性能可起到一定的改

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

善作用。

杜文朝等[25]对有机缓蚀剂的研究表明，在锆盐钝化液中加入0.75 g/L鞣酸后，转化膜的自腐蚀电流密度由1.088×10^{-6} A/cm^{2}降低至3.817×10^{-7} A/cm^2。其经过正交试验得出的最佳配方为鞣酸1.00 g/L、K_2ZrF_6 0.75 g/L、NaF 1.25 g/L、$MgSO_4$ 1.0 g/L、$Ti(OBu)_4$ 0.08 g/L，处理温度为室温，时间10 min；以该钝化剂处理后，材料的自腐蚀电位由4.7×10^{-6} A/cm^{2}降至9.7×10^{-8} A/cm^2，表明钝化层具备一定的耐腐蚀性能。Yi等[26]以H_2TiF_6 2.0~3.0 g/L、H_2ZrF_6 1.5~2.5 g/L、NaF 2.0~3.0 g/L、单宁酸2.0~3.0 g/L在铝合金表面制备了具有均匀明显金色外观的复合钝化层，弥补了陶化膜层无颜色导致实际生产时难以判断成膜完整性，客户接受程度低的缺陷。专利[27]公开了一种双组分钛/锆-有机缓蚀剂复合钝化剂，A组分包含氟锆酸、氟钛酸、氢氟酸、植酸、单宁酸等成膜物质，B组分为助剂，使用时稀释后混合，采取喷淋或槽浸循环搅拌，在常温条件下可对Fe、Zn、Al等多种金属材质进行陶化处理，所得膜层各项性能指标满足陶化膜质量要求。

1.4 钛/锆-树脂复合

高聚物树脂因其本身具备的特殊性能，通常是一种优良的成膜材料，将树脂溶解在有机溶剂中制成的防锈油漆已经得到了极其广泛的应用。树脂防锈层具有特别优良的润滑性、致密性及与油漆的相容性，但单独使用薄层树脂作钝化膜时，其机械性能及附着力不够理想，导致耐蚀性能不佳。与锆/钛基陶化剂共用时，树脂可以明显提高膜层的耐蚀性能，但需选用与无机组分相容性较好的树脂种类。

专利[28]报道了一种钛/锆盐-树脂无铬涂层剂，其含有100 mg/kg Zr元素浓度的氟锆酸及100 mg/kg水溶性含氨基树脂，以及氧化性含氧酸或还原性有机酸等促进剂，并用氢氧化钠调节pH值至4。该涂层剂适用常温浸渍-水洗工艺，可在冷轧钢、镀锌钢及铝合金等金属表面获得性能良好的涂层。文献[29]报道了一种锆/钛-树脂复合钝化液，其组成(质量分数)为：氟锆/钛酸钾、氟锆/钛酸钠、氟锆/钛酸等钛锆化合物12~16份，氢氟酸、氟化钠、氟化钾、氟化铵等氟化物3~4份，丙烯酸和马来酸酐的共聚物、丙烯酸衣康酸的共聚物、聚丙烯酸、聚丙烯酸钠等水性高分子树脂3~5份，二氯氧化锆(钛)1~3份，甲酸、乙酸、马来酸等小分子有机酸3~4份，非离子表面活性剂0.1~0.5份，水65~75份。该陶化液具有稳定性好，成膜均匀，附着力强等优点，适合常温喷淋和浸泡处理，且成本较低。Niknahad等[30]的研究表明，加入聚丙烯酸及聚丙烯酰胺可对氟锆酸型铝合金锆盐钝化膜的耐蚀性产生明显的增强作用，但仍不及传统含六价铬磷化工艺；傅里叶变换红外光谱(FT-IR)及扫描电镜(SEM)表征表明，聚丙烯酸分子中的羧基可以与氧化铝表面的铝离子及聚丙烯酰胺分子中所含的氨基间建立静电相互作用，部分填充钛盐转化膜的孔隙，从而提升膜层的耐蚀性。

1.5 多组分复合

在金属钝化领域中，仅靠一种成膜材料形成的钝化层常常在耐蚀性，附着力，长期稳定性等某一两个方面存在缺陷，从而影响实际应用。因此，在近期的配方研究，特别是一些相关企业的研究中，钛/锆基陶化常常与磷化、硅烷化、聚合物体系等钝化工艺共同使用，以获得可与铬酸盐系涂层相比拟的、具有实际使用价值的复合涂层。目前，此类研究大多以专利形式发表，一些在本领域具有技术优势的国外企业已公开了大量的相关专利文献。近几年来，国内以专利等形式公开的类似配方也逐渐增多。

文献[31]报道了一个适用于连续线原位干燥的典型无铬钝化液配方，其优选包含有一种或两种反应性硅烷偶联剂，0.1%~5%的金属离子，0.1%~10%的氟钛酸，氟锆酸或氟硅酸等氟化物，以及水性树脂乳液。文献[32]报道的连续线辊涂法耐指纹钝化液配方为：硅烷偶联剂改性硅溶胶3%~10%，水性树脂乳液40%~70%，部分甲醚化的改性氨基树脂2%~15%，多异氰酸酯乳液2%~10%，选自氟钛酸铵、碳酸锆铵或氟锆酸铵中的一种无机盐1%~5%，水性聚乙烯蜡浆1%~6%，附着力促进剂1%~9%，流平剂0.1%~0.5%，余量为水。文献[33]报道的镀锌钢辊涂钝化剂配方为：10%~20%的含氨基硅烷偶联剂、25%~50%的含烷氧基硅烷偶联剂、0.1%~5%的氟钛酸、氟锆酸或氟硅酸等氟化物、0.01%~0.5%的含磷化合物、以及30%~60%的水性聚氨酯乳液。专利[34]中报道了一种含有钼的含氧阴离子以及一种具有特定分子结构(类似氨甲基羟基改性聚苯乙烯结构)的聚合物螯合剂的无铬钝化液配方，配方中另外还包含1%~3%的磷酸，0.1%~5%的选自氟钛酸、氟锆酸、氟硅酸或氟铪酸的六氟化物酸，0.4%~1.2%的锌离子和/或锰离子等金属离子，以及15%~50%的水溶性树脂或水性树脂乳液。徐丽萍等[35]以硅烷偶联剂、磷酸盐、氟钛酸盐为成膜剂，钼酸钠和钒酸铵作缓蚀剂，以辊涂法制备了无机-有机硅烷复合钝化膜，其耐蚀性能接近铬酸盐钝化膜。

另外，有许多复合钝化剂配方中均将氟锆酸等陶化试剂作为辅助成膜组分使用，已难以归属于陶

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化工艺范畴,在此不再赘述。

1.6 陶化剂优化研究

文献[36]提出,在生产中,锆基钝化液中常含作为添加剂添加或来自水或被涂布的金属工件中的Cu及Cu离子,其沉积在预处理涂层后会对性能产生负面影响。实验表明,向钝化液中加入含多羧基或膦酸官能团的Cu离子螯合剂后,锆基预处理液的二次涂漆附着力及储存期限有明显提高。文献[37]提出,在陶化涂层的电沉积涂装过程中,如果使锗化合物、锡化合物和/或铜化合物与钛/锆化合物同时析出形成复合膜,可以大幅改善电沉积涂装的泳透性,并获得具有更高的耐腐蚀性及涂料密合性的膜层。其报道的典型配方包含0.5 mmol/L GeF_4、0.1 mmol/L H_2TiF_6、0.5 mmol/L H_2ZrF_6、2 mmol/L $Al(NO_3)_3$、1 mmol/L $Zn(NO_3)_2$,补加HF至F总量10 mmol/L,并以氨水调节pH值至3.7。该钝化液适用于浸渍后水洗或电泳后水洗工艺,经钝化处理后,材料横切后腐蚀宽度由4~5 mm降低至1.9 mm,具有更佳的耐腐蚀性能。

文献[38]提出,钛/锆基钝化液中的F元素与Zr元素摩尔比控制在F∶Zr=6以上,并同时加入Cu^{2+}源及选自Ca、Mg、Al、B、Fe、Mn、W的一种或多种金属离子源作为“F离子抑制剂”,可得到性能最佳的钝化层。其典型配方包含H_2ZrF_6、$(NH_4)HF_2$、$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$及$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$。文献[39]则提出,将锆-硅烷系钝化液中的F元素与Zr元素摩尔比控制在F∶Zr=3~6之间时,所得的钝化层将主要以$Zr(OH)_4$的形式沉积,因此含有较少的$ZrF_{6-n}(OH)_n$沉淀,与常规配方制备的钝化层相比,其耐蚀性及二次涂漆附着力有明显提升。

专利[40]报道了一种不含磷酸盐和氟化合物的硅烷/陶化浸渍钝化液配方,包含纳米二氧化硅颗粒和/或硅烷偶联剂、金属离子、水溶性树脂、水溶性钛化合物和/或锆化合物、以及用于稳定钛/锆化合物的含数个羟基、氨基或膦酸基的有机化合物,该有机化合物可以替代氟锆酸/氟钛酸的部分作用,在储存条件下稳定Ti/Zr离子,接触到钢板表面pH值升高之后又可使Ti/Zr元素析出沉积。该配方从源头上彻底消除了含氟污染物的产生,从而更为环保,并节省了处理氟化合物所需大型废水处理设备的建造费用。

2 陶化过程工艺和机理研究进展

2.1 陶化膜组成及显微结构研究

目前,金属钝化领域的研究主要由相关企业开展,研究成果多以配方专利形式公开,存在着“重应用轻理论”的现象。陶化工艺虽已有数十年历史,但目前对其成膜过程及膜层结构的系统研究仍不是很充分,尤其是多种钝化组分共同使用时复合膜的形成过程与膜层结构仍有不清楚之处。

Cerezo等[41]以加入少量铜化合物的氟锆酸溶液作为钝化剂(汉高公司提供),采用浸泡工艺分别在6014铝合金、冷轧钢及热浸镀锌钢表面制备了锆基钝化膜。AES分析显示热浸镀锌钢表面所形成的钝化膜层最厚,冷轧钢钝化膜其次,6014铝合金钝化膜最薄;X射线光电子能谱(XPS)分析表明,大部分Zr元素在钝化膜中以ZrO_2的形式存在,且钝化液与金属基底反应产生的化合物如Al_2O_3、ZnO、FeOOH、FeF_3、ZnF_2和AlF_3,与ZrO_2相比含量较少;FE-AES Cu图显示,沉积在冷轧钢和热浸镀锌钢上的涂层中,Cu均匀分布在表面上;而6014铝合金中的Cu元素出现岛屿状聚集,表明铜的沉积受到局部金属氧化物/氢氧化物溶解和金属底物的影响。Saarimaa等[10]使用ToF-SIMS及XPS等方法对镀锌钢表面的辊涂钛盐钝化层进行了分析,结果表明,钛盐钝化层主要依靠阻隔作用提升耐蚀性,其耐蚀性与表面均匀性正相关;与含铬涂层相比,钛盐涂层均匀性受镀锌钢基板表面清洁度影响较大。Mohanmadloo等[42-44]研究了氟锆酸钝化剂(汉高公司商品Bonderite NT-1)在冷轧钢表面的成膜过程和膜层显微组织。电镜观察表明,钝化层由50 nm结节和直径100~500 nm的较大簇组成,可分为由基体金属和锆氧化物组成的下层和由锆氧化物及氟化物组成的上层两部分;电化学分析表明,样品经表面处理后腐蚀电位升高,且处理浴温度的升高(由20 ℃上升至40 ℃)导致钝化层出现大量微裂纹,并导致腐蚀电流密度增加和极化电阻降低;处理浴pH影响涂层表面形态,对钝化层抗腐蚀性能影响较小。

2.2 陶化过程工艺参数研究

与含铬钝化技术不同,钛/锆盐陶化技术所用原料多种多样,成膜机理也有主要依靠络合物离解及主要依靠水解缩合两大类,且常常加入其它辅助成膜组分以获得实用程度的耐蚀性能,因此,不同配方所需的工艺参数往往差异很大。目前,钛/锆盐陶化工艺优化研究均针对特定配方开展,其具体工艺参数无法推广至整个陶化技术领域,但钝化层形貌及性能与工艺参数的相关性分析具备一定的参考价值。

Mohammadloo等[43,44]对氟锆酸体系钝化剂的研究表明,在浴液温度20~30 ℃、浸泡时间60~120 s、pH值为4、酸浓度4%时可获得性能最佳的钝化层。杨进[45]采用电化学方法研究了钢铁表面氟锆酸体系

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

钝化液的成膜过程后提出，按照开路电位及EIS等效电阻变化可将成膜过程分为基体酸蚀活化、膜快速生长、膜减速生长、膜动态稳定以及膜溶解等五个阶段；在成膜温度为35 ℃、成膜时间为5 min的条件下，当主成膜剂锆浓度为160 mg/L、pH值为4.0时，能够在钢铁表面获得耐蚀性最佳的氧化锆转化膜。

Zhu等[2]以四氯化钛为钛源，配合氟硅酸和硝酸对镀锌钢进行了钝化处理，并研究了不同工艺条件下钝化膜产生白锈时间的区别，结果显示：pH值2.5~3.5之间时钛盐可以有效沉积；钝化膜性能随浸泡时间增大而改善，时间达到250s时最佳，随后快速下降；浸泡温度50 ℃时，钝化膜性能最佳。Tsai等[46]研究了三氯化钛、氟硼酸钠及硝酸钠组成的钛盐钝化浴在镀锌钢板表面的成膜特性：EIS测试显示材料浸泡200，300和500 s后所形成的涂层电阻分别为0.5，22.8和0.7 kΩ；SEM观察表明，浸泡时间过短时所形成的涂层不够完整，浸泡时间过长时所形成的涂层包含大量微裂纹。

Sako等[3]以5%碳酸锆铵水溶液作为锆源，研究了固化温度对辊涂锆盐涂层结构及性能的影响。结果表明，在80 ℃下固化时，涂层在中性盐雾试验中的耐腐蚀性优异，并随固化温度的升高而降低；固化温度升高至160 ℃以上后，涂层性能变差。DSC测试表明，涂层固化时，在115 ℃和155 ℃有显著的吸热峰，115 ℃时锆原子失去与其配位的水分子；155 ℃时锆氧化物羟基间的氢键出现缩合脱水，造成涂层体积收缩，导致涂层表面上裂缝的发展。

Feng等[47]研究了工艺参数对铝合金表面浸泡法TPOZ/GPTMS复合钝化膜层形貌及涂层耐蚀性能的影响，并分析了不同状态下膜层上裂纹产生过程的差异。实验结果表明，GPTMS与TPOZ的摩尔比对成膜过程有明显影响，GPTMS组分的增加会减少膜层干燥时的收缩和交联，并导致膜层开裂倾向的降低，但同时会使涂层阻隔能力降低；基体抽提速度的增加会导致涂层厚度增大，可提高涂层的耐蚀性，但更易引发裂纹及第二相缺陷；提高烘烤温度有助于减少涂层开裂倾向并提高涂层耐蚀性，在GPTMS/TPOZ摩尔比为2.7，抽提速度180 mm/min，烘烤温度110 ℃的工艺条件下可制得约1 μm厚、耐蚀性能良好的光滑无裂纹厚涂层。Álvarez等[48]以TPOZ及GPTMS复合钝化剂分别对经脱脂处理，物理抛光及化学刻蚀 (酸蚀) 处理后的铝合金材料进行了钝化处理。中性盐雾测试表明，表面经物理抛光后所制备的钝化膜耐蚀性能最差，而经脱脂处理的表面钝化层尽管在最初3 d较早出现点蚀，但在长期测试中表现出比酸蚀后的粗糙表面更佳的耐蚀性能，表明铝合金表面氧化层参与锆硅烷钝化层成膜过程，并对钝化膜的最终性能有积极影响。

3 总结与展望

随着环保压力的日益增大，工业界迫切需要一种高污染的磷酸盐/六价铬钝化工艺的环保型替代方案。在这一推动力的作用下，钛/锆盐陶化工艺得到了飞速发展。最近数年来，以氟锆酸/氟钛酸体系为基础的陶化剂已在多家企业中实现了工业化生产，并在家电板用镀锌钢等高附加值产品生产中基本替代了六价铬钝化工艺；溶胶-凝胶法工艺也已基本达到实用化水平，并正在进入大规模产业化阶段，已在一些企业中开始使用，正在实现对传统磷化浴工艺的替代。

尽管很多陶化涂层耐蚀性能已接近或超过磷酸盐/六价铬涂层，但在工艺稳定性及成本控制方面仍未达到传统工艺水平，并常需使用氟锆酸/氟钛酸等具有较高毒性及环境危害性的原料。因此，目前的多组分复合陶化体系在配方优化方面仍有大量工作需要完成。

可以预期，随着这一领域的研究逐渐深入，人们对陶化成膜及膜层失效过程的理解将更加透彻。未来，陶化工艺将在现有基础上进一步朝着功能化、差异化的方向发展，如光固化涂层，自修复涂层，自清洁涂层等新型功能涂层也将进入实用化阶段。

参 考 文 献

[1] Figueira R B, Silva C J R, Pereira E V. Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for metal corrosion protection: A review of recent progress [J]. J. Coat. Technol. Res., 2015, 12: 1

[2] Zhu L Q, Yang F, Ding N. Corrosion resistance of the electro-galvanized steel treated in a titanium conversion solution [J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 201: 7829

[3] Sako R, Sakai J. Effect of curing temperature on coating structure and corrosion resistance of ammonium zirconium carbonate on galvanized steel surface [J]. Surf. Coat. Technol., 2013, 219: 42

[4] Wang Y J, Zhang X F, Zhang K, et al. Application of self-assembled Nano conversion coatings on metal surface pretreatment [J]. Coat. Technol. Abstr., 2016, 37(9): 21
(王一建, 张雪芬, 张凯等. 金属件涂装前自组装纳米转化膜处理技术与应用 [J]. 涂料技术与文摘, 2016, 37(9): 21)

[5] Wang D L, Bierwagen G P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection [J]. Prog. Org. Coat., 2009, 64: 327

[6] Hench L L, West J K. The sol-gel process [J]. Chem. Rev., 1990, 90: 33

[7] Lunder O, Simensen C, Yu Y, et al. Formation and characterisation of Ti-Zr based conversion layers on AA6060 aluminium [J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 184: 278

[8] Ramanathan E, Balasubramanian S. Comparative study on polyes-

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

ter epoxy powder coat and amide cured epoxy liquid paint over nano-zirconia treated mild steel [J]. Prog. Org. Coat., 2016, 93: 68

[9] Li L L, Desouza A L, Swain G M. In situ pH measurement during the formation of conversion coatings on an aluminum alloy (AA2024) [J]. Analyst, 2013, 138: 4398

[10] Saarimaa V, Kauppinen E, Markkula A, et al. Microscale distribution of Ti-based conversion layer on hot dip galvanized steel [J]. Surf. Coat. Technol., 2012, 206: 4173

[11] Voevodin N N, Balbyshev V N, Donley M S. Investigation of corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024-T3 [J]. Prog. Org. Coat., 2005, 52: 28

[12] Poznyak S K, Zheludkevich M L, Raps D, et al. Preparation and corrosion protective properties of nanostructured titania-containing hybrid sol-gel coatings on AA2024 [J]. Prog. Org. Coat., 2008, 62: 226

[13] Yasakau K A, Zheludkevich M L, Karavai O V, et al. Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024 [J]. Prog. Org. Coat., 2008, 63: 352

[14] Sun N F, Li N, Wu Z L, et al. Chromium-free passivating liquid for surface treatment of electrogalvanized steel plate and use method thereof [P]. Chin Pat, 200710039599.X, 2008
(孙宁锋, 李宁, 吴志良等. 用于电镀锌钢板表面处理的无铬钝化液及其使用方法 [P]. 中国专利, 200710039599.X, 2008)

[15] Guan Y, Liu B, Zhang J N, et al. Corrosion-contamination resistant chemical conversion agent and method for preparing chromium-free chemical conversion film [P]. Chin Pat, 201110399348.9. 2011
(管勇, 刘斌, 张君男等. 耐腐蚀、抗玷污化学转化剂及无铬化学转化膜的制备方法 [P]. 中国专利, 201110399348.9, 2011)

[16] Wang N T, Gu B S, Yang P Y, et al. Study on corrosion resistance of titanium salt/silane composite film on galvanized steel [J]. Surf. Technol., 2011, 40(6): 46
(王宁涛, 顾宝珊, 杨培燕等. 镀锌钢板钛盐/硅烷复合膜的耐蚀性研究 [J]. 表面技术, 2011, 40(6): 46)

[17] Moutarlier V, Neveu B, Gigandet M P. Evolution of corrosion protection for sol-gel coatings doped with inorganic inhibitors [J]. Surf. Coat. Technol., 2008, 202: 2052

[18] Montemor M F, Trabelsi W, Lamaka S V, et al. The synergistic combination of bis-silane and $CeO_2 \cdot ZrO_2$ nanoparticles on the electrochemical behaviour of galvanised steel in NaCl solutions [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 5913

[19] Dias S A S, Marques A, Lamaka S V, et al. The role of Ce(III)-enriched zeolites on the corrosion protection of AA2024-T3 [J]. Electrochim. Acta, 2013, 112: 549

[20] Yasakau K A, Kallip S, Zheludkevich M L, et al. Active corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings with cerium molybdate nanowires [J]. Electrochim. Acta, 2013, 112: 236

[21] Hamdy A S, Butt D P. Novel anti-corrosion nano-sized vanadia-based thin films prepared by sol-gel method for aluminum alloys [J]. J. Mater. Process. Technol., 2007, 181: 76

[22] Hamdy A S, Doench I, Möhwald H. Intelligent self-healing corrosion resistant vanadia coating for AA2024 [J]. Thin Solid Films, 2011, 520: 1668

[23] Zhong X, Wu X S, Jia Y Y, et al. Self-repairing vanadium-zirconium composite conversion coating for aluminum alloys [J]. Appl. Surf. Sci., 2013, 280: 489

[24] Liu Y L, Zhong X, Wu X S, et al. Treating fluid and method for preparing vanadium-zirconium composite conversion coatings with self-repairing performance on aluminum alloy surfaces through same [P]. Chin Pat, 201210298372.8, 2012
(刘娅莉, 钟辛, 吴小松等. 一种处理液及用其制备具有自修复性能的铝合金表面钒锆复合转化膜的方法 [P]. 中国专利, 201210298372.8, 2012)

[25] Du W C. Formation and characterization of Ti-Zr based conversion coatings on ally aluminum [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2012
(杜文朝. 铝合金钛锆盐转化膜的制备与性能研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2012)

[26] Yi A H, Li W F, Du J, et al. Preparation and properties of chrome-free colored Ti/Zr based conversion coating on aluminum alloy [J]. Appl. Surf. Sci., 2012, 258: 5960

[27] Li S L, Li H Z. Universal ceramic conversion treatment agent and preparation method thereof [P]. Chin Pat, 201310162210.6, 2013
(李树龙, 李撼哲. 通用型金属陶化皮膜处理剂及制备方法 [P]. 中国专利, 201310162210.6, 2013)

[28] Matsukawa M, Makino K, Shimakura T. Chemical conversion coating agent and surface-treated metal [P]. US. Pat 7,510,612, 2009

[29] Hu L. Novel environmental protection polymer ceramization liquid and preparation method thereof [P]. Chin Pat, 201210530451.7, 2014
(胡磊. 一种新型、环保高分子陶化液及其制备方法 [P]. 中国专利, 201210530451.7, 2014)

[30] Niknahad M, Moradian S, Mirabedini S M. The adhesion properties and corrosion performance of differently pretreated epoxy coatings on an aluminium alloy [J]. Corros. Sci., 2010, 52: 1948

[31] Nakamura M, Kawakami K, Wada Y. Composition and method for surface treatment of metal materials [P]. Chin Pat, 200410011895.5, 2005
(中村充, 河上克之, 和田泰幸. 金属材料表面处理用组合物和处理方法 [P]. 中国专利, 200410011895.5, 2005)

[32] Chen Z M, Chen K L, Shao L, et al. Organic and inorganic mixed fingerprint-resistance coating and preparation method thereof [P]. Chin Pat, 201110007301.3, 2011
(陈志明, 陈坤林, 邵利等. 一种基于有机无机杂化的耐指纹涂料及其制备方法 [P]. 中国专利, 201110007301.3, 2011)

[33] Ni F R, Nakamura M, Yuan J N, et al. Surface treating agent with excellent alkali resistance and solvent resistance and for zinc coated steel plate [P]. Chin Pat, 200510027157.4, 2007
(倪富荣, 中村充, 袁江南等. 具有优异耐碱性和耐溶剂性的用于镀锌钢板的表面处理剂 [P] 中国专利, 200510027157.4, 2007)

[34] Sitthichai C A, Hong J X. Non-chrome thin organic-inorganic hybrid coating on zinciferous metals [P]. European Patent Application EP2064365, 2009

[35] Xu L P, Hu F, Yang X L, et al. Performance of inorganic-organic silane composite passivation film [J]. Mater. Prot., 2011, 44(12): 8
(徐丽萍, 胡丰, 杨兴亮等. 无机-有机硅烷复合钝化膜的性能 [J]. 材料保护, 2011, 44(12): 8)

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[36] Vonk D R, Kapic E, Sienkowski M L. Metal pretreatment composition containing zirconium, copper, and metal chelating agents and related coatings on metal substrates [P]. US. Pat 9,580,813, 2017

[37] Yoshida M, Nagashima Y, Kawagoshi R. Chemical conversion solution for metal structure and surface treating method [P]. US. Pat, 20110094630, 2010

[38] Brouwer J W, Kroemer J, Cornen S, et al. Optimized passivation on Ti/Zr-basis for metal surfaces [P]. US. Pat, 20110041957, 2011

[39] Matsukawa M, Makino K, Shimakura T, et al. Chemical conversion treating agent and surface treated metal [P]. US. Pat, 200601 47735, 2006

[40] Kodama T, Nagashima Y, Kobayashi N. Chemical conversion treatment solution for chromium- and fluorine-free metallic surface, and metallic surface treatment method and metallic surface coating method [P]. Japan Pat 2014-260657, 2015

[41] Cerezo J, Vandendael I, Posner R, et al. Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces [J]. Surf. Coat. Technol., 2013, 236: 284

[42] Mohammadloo H E, Sarabi A A, Alvani A A S, et al. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study [J]. Surf. Coat. Technol., 2012, 206: 4132

[43] Mohammadloo H E, Sarabi A A, Alvani A A, et al. The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic-based conversion thin film [J]. Mater. Corros., 2013, 64: 535

[44] Mohammadloo H E, Sarabi A A, Hosseini R M, et al. A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating [J]. Prog. Org. Coat., 2014, 77: 322

[45] Yang J. Electrochemical study of zirconia conversion coating on steel [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012
(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)

[46] Tsai Y T, Hou K H, Bai C Y, et al. The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel [J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 7541

[47] Feng Z, Liu Y, Thompson G E, et al. Sol-gel coatings for corrosion protection of 1050 aluminium alloy [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55: 3518

[48] Álvarez P, Collazo A, Covelo A, et al. The electrochemical behaviour of sol-gel hybrid coatings applied on AA2024-T3 alloy: Effect of the metallic surface treatment [J]. Prog. Org. Coat., 2010, 69: 175

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net