

铝合金无铬锆盐处理技术的研究现状

赖免汶 黄清安

(广州超邦化工有限公司, 510460)

摘要: 在表面处理行业中发展无铬、无磷的转化膜是替代铬酸盐转化膜的重要课题。本文介绍了铝合金上, 绿色的环境友好的, 基于氟锆酸(盐)的表面预处理技术。此技术是由氟锆酸(盐)为主要原料的处理溶液或者是氟锆酸(盐)加上添加剂: 硅酸盐、硅烷和/或铈盐组成, 或者由它们复配组成的有机/无机杂化处理液。

用此技术获得的转化膜有较好的耐蚀性, 与后续的涂层(底漆和面漆)有良好的附着力。

关键词: 铝合金 无铬 无磷 氟锆酸 硅烷 铈盐 有机/无机杂化膜

前言:

铝合金的防护通常采铬酸盐转化成膜技术, 获得含铬的转化膜具有较高的耐蚀性, 自修复性能与后续涂层(油漆、涂料)有良好的附着能力, 因而长期用于铝合金的防护。但是铬酸盐致癌, 严重污染环境因而各国政府禁止使用, 因此, 替代铬酸盐转化的技术应运而生, 有报道: 用锰盐、钼盐、钒盐、铈盐、钨盐, 以及硅烷偶联剂等技术。据称: 单一盐转化膜的耐蚀性不及铬酸盐转化膜。现时, 已由单一盐体系向复合体系发展, 形成一种称为有机/无机复合转化技术。本文将主要介绍锆盐转化处理的现状, 供同仁参考。

1. 铝合金无铬锆盐处理技术

锆是稀有金属, 呈浅灰色。它是一种过渡金属, 在常温下就可以在空气中氧化, 形成致密的氧化物(主要是氧化锆: ZrO_2)。 ZrO_2 是一种耐高温, 耐磨损、耐腐蚀的无机材料。在表面处理行业中, 人们采用锆盐(如氟锆酸盐、二氯化锆、四丁基氧化锆……)为主要原料, 通过涂覆(浸渍、喷淋、涂装)等方法处理被保护的基体(钢铁、镁合金、铝合金及镀锌钢板等)上形成一层或多层纳米-陶瓷质的 ZrO_2 转化膜^[1]。此技术被称之为: 锆化处理技术。其特点是: 环保, 节能减排, 转化膜的质量较高, 操作简便, 成本低等。最早用于易拉罐的表面处理, 现在将逐渐地扩大它的应用范围于汽车工业、电子工业、航天航空工业、建筑材料等领域成为铝合金、无磷、无铬、环保转化技术园中的一支艳丽的花朵。

1.1 单一的锆盐化学转化技术

曾鑫等人^[2]报道: 以氟锆酸钾为主的锆化液可以获得彩虹色的转化膜, 色泽艳丽、耐蚀性接近铬酸盐转化膜。其配方如下:

K_2ZrF_6	1-2 g/L	HF	0.15-1.5 ml/L	促进剂	4-6 g/L
KNO_3	8-10 g/L	pH	3.5-4.0	θ	50-60 °C
				t	4-6 min

工艺流程为: 中性脱脂→热水洗→流动水洗→碱蚀→水洗→出光→二次去离子水洗→无铬化学转化→水洗→去离子水洗→干燥。

文中还讨论了氟锆酸钾的作用是主盐, 参与成膜反应; 影响膜的颜色、均匀度和光泽。HF 的作用是调整 pH 值, 形成酸性环境, 为膜生成起一定的促进作用。 KNO_3 盐的作用是氧化剂。报道了试

样的腐蚀速率：未处理，铬盐膜和铬盐化学转化膜分别为 $0.1352 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ， $0.01563 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ， $0.01989 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。与漆的附着力为一级，值得阅读。

韩哲等人^[3]报道了用锰酸盐为氧化剂，铬盐为成膜促进剂在铝合金上形成无铬化学氧化膜。其最佳配方及工艺条件如下：

锰酸钾 5 g/L 铬盐 0.05 g/L 十二烷基硫酸钠 适量
pH 1.5—2.5 (用 HNO_3 或 N_2SiF_6 调整)

获得的化学转化膜上分布着连续的颗粒，不规则的岛状絮状结构沉积物。

文中还报道了采用 NiF_2 在常温下封闭 20 min。然后在 $80-90^\circ\text{C}$ 的去离子水中封闭 20 min。认为膜中空隙和凹坑处被 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或 AlF_3 填充，使膜均匀紧密，使之自腐蚀电位 E_{corr} 正移 0.45 V，腐蚀电流密度 J_{corr} 小一个数量级，极化电阻 (R_p) 提高了 1 个数量级。此结果给我一个启示是：除了转化液的成分优选是提高膜层耐蚀性之外，辅助工艺过程的选用也是提高膜层耐蚀性的一个简捷的途径。

1.2 德国汉高的铬盐处理技术

文献^[4]报道，铝合金的铬化液主要是由 Ti、Zr、Hf 的金属盐的氟化物，硝酸盐和有机添加剂组成。德国汉高公司从 20 世纪 90 年代起开发了无铬转化处理技术。当时以氟铬酸、硝酸和硼酸为基础，开发出无铬钝化产品 Alodine (阿洛丁) 5200，其工艺特点是无重金属、无磷、无渣，膜与有机涂层的附着力好。已用于铝材易拉罐，室内散热器以及铝轮毂等部件上。据报道^[5]此技术已在通用，沃尔沃、大众等汽车公司中得到应用，其耐蚀性和附着力达到上述公司的技术要求 (测试指标)。

Sailat Adhikari 等人^[6]报道德国 Henkel Corp 商品名为 TecTalis 的含铬盐的处理技术。其铬化液以稀的氟铬酸 (H_2ZrF_6) 为主要材料，添加少量的无害的含硅和含铜的元素的化合物。获得涂层不含磷，具有较好的防护性能。文中报道了冷轧钢板经过洗净表面，预处理，然后涂漆的层在 GM9540P 加速试验中经过 40 周期之后，划格蠕变的宽度如下：请见表 1

表 1 划格蠕变的宽度变化

表面处理	划格蠕变的宽度 (mm)
仅清洁表面	15.8
FZA*	7.7
TecTalis 不含 Cu	6.4
TecTalis	3.8

可见 Henkel 公司的 TecTalis 含铬盐处理剂成膜的耐蚀性好。

据称此 TecTalis 处理剂可适用于纯铁、铝和锌的部件的防腐。值得我们关注。

2. 含铬盐的复合转化技术

为了进一步提高铝合金的耐蚀性，在含有铬盐的转化液中引入硅烷偶联剂^[7]或引入硅酸盐、铈盐^[8]或者引入腐蚀阻化剂^[9]形成有机/无机杂化转化膜。下面将分别给予介绍

2.1 含铬盐和硅烷偶联剂的复合转化技术

P.C. Rajath Varma 等人^[7]报道：在 AA2024-T3 铝合金上，采用前躯体：

用 3.4-二氨基苯甲酸 (DABA) 与铬的螯合物和硅烷^[8]杂化，用溶胶-凝胶法在铝合金上形成了有机/无机杂化涂层。文中指出：螯合剂是控制铬(IV)-n-丙氧化物的水解反应的程度，便于形成纳米级的铬的化合物粒子，使此杂化涂层有一富氮层，有利于涂层网络结构的稳定，提高铝合金的耐蚀性。其电化学数据证明了上述论述。请见表 2

表2 溶胶-凝胶法获得涂层的电化学性能:

涂层种类	Jcorr. (A/cm ²)	Ecorr. (V)	Rp (Ω·cm ²)
MAPTMS	3.43×10 ⁻⁷	-0.450	8.51×10 ³
MAPTMS / Zr / DABA	5.11×10 ⁻¹⁰	-0.395	6.04×10 ⁷
MAPTMS / Zr / acac ^(*)	2.59×10 ⁻¹⁰	-0.828	5.84×10 ⁶

由表2可知不同涂层的耐蚀顺序为:

MAPTMS < MAPTMS / Zr / acac < MAPTMS / Zr / DABA

* 乙酰丙酮: acetylacetone (简称: acac. CH₃COCH₂COCH₃ 99%)

即是用3,4-二氨基苯甲酸与锆—n—丙氧化物所形成螯合物(DABA)与硅烷(MATTMS)形成的有机/无机杂化涂层的耐蚀性最好。

2.2 含锆盐、硅酸盐和铈盐的复合转化技术

Chang Chun-Chao 等人^[8]报道: 铝合金(AA6061)的绿色预处理剂。采用硅酸钠(Sodium Silicate), 四氯化锆(Zirconium tetrachloride)和水合硫酸铈(Cerium sulfate hydrate); 用溶胶-凝胶法在铝合金上形成杂化涂层。用交流阻抗谱图(EIS)数据确定预处理剂溶液的pH值为9(因为阻抗值大), 在此pH值的条件下, 确定了最佳预处理剂溶液的浓度为: 含Si的溶液8g/L, 含Zr的溶液0.25g/L, 含铈的溶液为1%。用飞行时间一次级离子质谱法证实了此化学转化膜含有铝、硅、锆、铈和氧等元素, 确认此杂化层为Si/Zr/Ce杂化膜层, 对氧起阻挡作用。指出: 含锆和铈的溶液作封闭剂, 当锆和铈联合掺入硅酸盐的氧化物(silica)膜的微孔中时, 可使铝合金的耐蚀性提高。

2.3 含锆盐和腐蚀阻化剂的有机/无机杂化技术

F. Andreatta 等人^[9]指出: 开发无铬的铝合金转化技术在航天航空和汽车行业是很重要, 报道了AA2024铝合金上ZrO₂涂层及含有腐蚀阻化剂的有机/无机杂化层。采用浸渍法或喷淋法, 其制备ZrO₂膜, 其工艺的参数如下: 请见表3

表3 制备ZrO₂的工艺参数

前躯体种类	溶液	层数	取起速度	热处理条件
金属-有机物	0.1M Zr(OBu ⁿ) ₄ * 在无水丁醇中	1, 2 或 3	1 mm/s	120 °C, 4 min
无机物	0.4M ZrO(NO ₃) ₂ 在水中	1, 2 或 3	4 mm/s	120 °C, 4 min

上述制备方法在实验室已成功。

为了进一步提高铝合金上的ZrO₂涂层的耐蚀性, 向前躯体溶液中引入腐蚀阻化剂(如2-巯基苯并噻唑, 2-Mercaptobenzothiazole)(MBT)和/或Ce(NO₃)₃, 其制备条件如下: 请见表4。

表4 制备含有腐蚀阻化剂的ZrO₂膜的参数

前躯体种类	溶液	层数	阻化剂	
			2-MBT	Ce(NO ₃) ₃
金属-有机物	0.1M Zr(OBu ⁿ) ₄ 在无水丁醇中 +0.6M Zr(OBu ⁿ) ₄ 在无水丁醇液中	2	6 g/L 浸渍 30s	0.3M 浸渍 30s
无机物	0.4M ZrO(NO ₃) ₂ 在水中	2	—	0.3M 浸渍 30s
有机-无机杂化	基于异丁烯酸酯* —硅烷	3	—	Si/Ce=95/5

每浸渍 1 层溶胶—凝胶液后, 试样要在 120 °C 烘 4min, 然后在室温下干燥。重复上述步骤形成多层涂层。

现已向水溶液体系发展有如下组合:

杂化层
杂化层+含 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的膜层
杂化层
AA2024—基材

文中指出: ZrO_2 溶胶—凝胶法预处理的膜与有机/无机含腐蚀阻化剂的杂化膜层合理地组合, 提高了铝合金的耐蚀性。

小 结:

锆盐 (或 Zr/Ti) 处理工艺是目前为数不多的得到工业应用的一种工艺^[4]; 新的环保型单一锆盐或复合型的工艺层出不穷^[7-9], 为替代铬酸盐钝化和磷化工艺打下广泛的基础。但是还有新的内容要去探索, 如锆盐成膜机制; 丰富锆盐转化膜的色调; 适用于工业应用的含锆盐的复合型工艺的优选等, 随着研究的深入, 必将加快替代铬化和磷化的工业应用的速度。一个绿色的高性能的成膜技术将会展示在我们面前。

参考文献

- [1] 王双红 王磊 刘常升 等 铝板表面锆化陶瓷膜的结构及性能 [J] 东北大学学报 (自然科学版), 2011,32(1):81-84
- [2] 肖鑫 易翔 许律 等 铝及铝合金无铬化学转化膜处理技术研究 [A] 第 16 届全国表面处理技术交流会, 武汉 涂料与涂装及金属防护专业委员会, 2011-05-07
- [3] 韩哲 熊金平 左禹 铝合金无铬化学转化膜工艺研究 [J] 电镀与精饰, 2008,30(9):20-24
- [4] 纪红 朱祖芳 铝及铝合金无铬表面处理技术研究进展 [J] 电镀与涂饰, 2009,28(6):34-36、39
- [5] 张国忠 强俊 新型氧化锆转化膜技术在汽车行业前处理工艺上的应用 [J] 工业涂装专刊, 2009,12(4):6-9
- [6] Adhikari.S., Unocic K.A., Zhai Y., et.al. Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: characterization and performance assessment [J] Electrochimica Acta 2011,56:1912-1924.
- [7] Rajath Varma P.C., Colreavy J., Cassidy J., et.al. Corrosion Protection of AA2024-T3 aluminium alloys using 3,4-diaminobenzoic acid chelated Zirconium-Silane hybrid sol-gels [J] Thin Solid Films 2010,518:5753-5761
- [8] Chun-chao Chung, Chiung-chi Wong, Chia-wei Wu, et.al. Using ToF-SIMS and EIS to evaluate green pretreatment reagent: Corrosion protection of aluminum alloy by Silica/Zirconium/Cerium hybrid coating. [J] Applied Surface Science 2008,255:1531-1533.
- [9] Andreatta F., paussa L., Lanzutti A., et.al. Development and industrial scale-up of ZrO_2 coatings and hybrid organic-inorganic coatings used as pre-treatments before painting aluminium alloys [J] Progress in organic coatings 2011,xxx-xxx.

Development and Progress of Research of Chromium-free Hexafluorozirconic Acid Based Pre-treatment Technique on Aluminium Alloys

Jeffrey Lai Qingan Huang

(Guang Zhou Ultra Union Chemicals Ltd., 510460)

Abstract: In this paper, it is indicated that the development of Cr and phosphate-free coating is an important issue for replacement of chromate and phosphate conversion coating in surface treatment industry. The green environmentally friendly. Anti-corrosion pre-treatment technique is hexafluorozirconic acid based surface treatment for the aluminum alloys. The technique consisted of hexafluorozirconic acid or of hexafluorozirconic acid and additives, which is the silicate, or/and Cerium Salts, Silanes etc.

The hybrid organic-inorganic coatings used as pre-treatment before painting for aluminium alloys were also introduced.

These pre-treatment coatings provide good corrosion resistance to the substrate and promote adhesion of an organic primer and top-coat.

Key words: Aluminum alloy, Chrome free, Phosphate-free, Hexafluorozirconic acid, Silane, Cerium Salts, Hybrid organic-inorganic coating.