

改良型锆系纳米陶化剂的研究

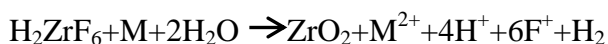
青烽精细化工有限公司 研发部

摘要:

为了改善锆系纳米陶化膜稳定成膜时的 pH 值及工作槽液老化后,会出现金属离子残渣,导致锆离子无法在金属表面成膜,导致附着力下降,本文利用一些金属螯合剂当作添加剂来延长槽液的使用寿命,并对后续喷涂的影响研究及探讨。

0.前言:

从 2002 年,德国 Henkel 在全球推出适用于多种板材的锆系纳米陶化剂取代传统磷化以来,此类的产品就如火如荼地在市场上被广泛运用。纳米陶化剂的成膜机理主要是利用锆离子在溶液中呈现溶胶-凝胶(sol-gel)态,将金属置入溶液中,金属表面即发生腐蚀为电池反应,此时在阳极发生金属溶解,金属表面局部的 pH 上升促进氟锆酸解离,析出表面皮膜的主要成分氧化锆(ZrO)



此处的 M 表示不同的金属

由上述的反应机理可看出当氧化锆沉积于金属表面后,随着槽液使用时间增加,槽液中的金属离子越来越多,导致上述反应失衡,使得槽液中的锆离子无法形成氧化锆,造成后续喷涂发生掉漆现象。而目前市面上的锆系陶化剂产品大部分都在 pH3.5 至 4.5 间成膜,此时的酸度可以有效地将金属表面金属溶出,并使氧化锆沉积,但也由于此时酸度较高导致更多的金属离子在槽液中,这些金属离子也会促进槽液中的氧化锆自发结合成凝胶态,导致槽液中的游离锆越来越少,金属表面的沉积量自然降低,造成涂装后掉漆的现象。本文研究利用添加剂对槽液中金属离子做螯合,使得槽液更稳定,增加其使用的寿命。

1.试验

1.1 基材及处理

1.1.1 试样基材为 Q235 钢板、6067 铝板

1.1.2 改良型陶化剂成份

氟锆酸 50~100g/L

有机酸 15~30g/L

螯合剂 5~10g/L

缓蚀剂 5~10g/L

高分子分散剂 1.0~3.0g/L

槽液配置时利用稀碱液中和,调整 pH 至 4.5~5.5

1.2 实验流程:

1.1 液体漆及粉体漆:

脱脂 → 水洗 → 纳米陶化(pH4.5~5.5、室温、3min) → 水洗 → 纯水洗 → 烘干(120°C、10min) → 涂装

1.2.2 电泳漆

脱脂 → 水洗 → 纳米陶化(pH4.5~5.5、室温、3min) → 水洗 → 纯水洗 → 电泳 → 烘干

1.3 测试方法:

1.3.1 中性盐雾测试

按 GB/T1771-2007 进行, 采用连续喷雾方式, 将上喷涂后的试片沿 60 度对角线划开, 以样本对角线两边漆层腐蚀的宽度及起泡的大小判定其附着力。

1.3.2 老化测试:

将 Q235 钢板经脱脂后放入陶化液中, 浸泡时间 8hr/day, 观察测试槽液的变化现象, 并测每天铅离子及铁离子的浓度变化。

2.测试结果

2.1 6067 铝板裸膜盐雾测试:

	100 hr	200 hr
无皮膜处理	氧化	氧化
传统陶化剂	没氧化	氧化
改良型陶化剂	没氧化	没氧化

改良型陶化液对 6067 铝板上有了不错抗腐蚀效果, 优于传统陶化液。

2.2 喷涂后耐蚀性测试:

2.2.1 液体漆:

◆ Q235 钢板

	100 hr	200 hr
无皮膜处理	掉漆	掉漆
传统陶化剂	不掉漆	不掉漆
改良型陶化剂	不掉漆	不掉漆

◆ 6067 铝板

	100 hr	200 hr
无皮膜处理	掉漆	掉漆
传统陶化剂	不掉漆	不掉漆
改良型陶化剂	不掉漆	不掉漆

改良型陶化皮膜对于液体油漆的耐蚀性与传统的陶化皮膜相同。

2.2.2 粉体漆

◆ Q235 钢板

	800 hr	1000 hr
--	---------------	----------------

无皮膜处理	掉漆	掉漆
传统陶化剂	不掉漆	不掉漆
改良型陶化剂	不掉漆	不掉漆

◆ 6067 铝板

	800 hr	1000 hr
无皮膜处理	掉漆	掉漆
传统陶化剂	不掉漆	不掉漆
改良型陶化剂	不掉漆	不掉漆

改良型陶化皮膜对于粉底漆的耐蚀性与传统的陶化皮膜相同。

2.2.3 电泳漆:

◆ Q235 钢板

	800 hr	1000 hr
无皮膜处理	掉漆	掉漆
传统陶化剂	不掉漆	不掉漆
改良型陶化剂	不掉漆	不掉漆

◆ 6067 铝板

	800 hr	1000 hr	1500 hr
无皮膜处理	掉漆	掉漆	掉漆
传统陶化剂	不掉漆	不掉漆	不掉漆
改良型陶化剂	不掉漆	不掉漆	不掉漆

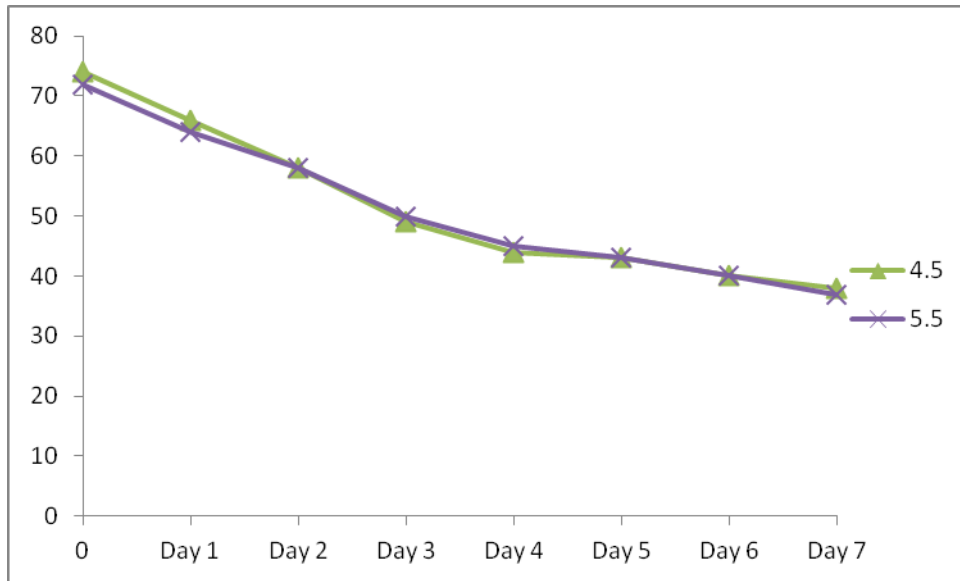
改良型陶化皮膜对于电泳漆的耐蚀性与传统的陶化皮膜相同。

2.3 陶化液老化的判定

<表 1> 锆离子消耗量

(单位:mg/L)

	0	Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	Day 5	Day 6	Day 7
传统	74	66	58	49	44	43	40	38
改良型	72	64	58	50	45	43	40	37



<图 1> 铅离子浓度的变化

<表 2> 陶化液外观变化

	出现混浊	出现红色	出现沉淀
传统陶化剂	Day3	Day3	Day4
改良型陶化剂	Day6	Day4	Day8

由<表 1><表 2>及<图 1>的显示，不管是改良型陶化剂或是传统陶化剂，其对铁的附着力及消耗量，主要是跟处理工件的表面积量有关。而出现混浊的现象，是在于当槽液中一直进行着电池反应，使得槽液中的 pH 值越来越高，而槽液中有效的铅离子渐渐沉淀，导致有效的铅离子数越来越少，使得钢铁表面的膜层结构越松散，造成耐蚀性下降的现象，而改良型陶化剂因为添加剂的关系，使得铅离子自身交连反应有效降低，因此可以延长槽液使用上的寿命。

结论:

改良型陶化液不论是在与铁、铝之间的附着力或是与漆之间的结合力上，都与传统的陶化液相同，但是在槽液的老化时间上却高于传统的陶化剂，可有效的改善陶化槽液老化问题，达到降低使用成本功效。