

三价铬化学转化剂的研究

□青烽精细化工有限公司

【摘要】随着人们环保意识的日益加强,为了尽量减少金属表面前处理工艺对环境的污染,满足市场需求,对无铬化学转换剂和三价铬化学转换剂的研究已成为一种必然趋势,本文主要阐述了三价铬化学转化处理剂的组成、工作机理、优势以及其在实际中的应用。

【关键词】三价铬、化学转化、金属、表面处理

1. 前言

长期以来,铬酸盐转化膜广泛应用于各种金属的表面处理。但是六价铬是一种剧毒物质,具有致癌、致畸和诱发基因突变的作用,对于诸多表面处理工艺造成了环境的巨大负担,世界各国对其管理与监督日趋严格。因此需要研究和开发一种无毒或低毒的物质以取代铬酸盐转化。

随着人们生活质量的提高,对产品的环保要求也越来越高。现在已经出现的无铬技术:包括象稀土金属系、植酸、硅烷、纳米陶瓷等。但现有的无铬技术还存在膜层质量较差、工艺复杂、成本较高等缺点。而实验证明通过某些手段可以使三价铬转化工艺达到六价铬的效果,故三价铬转化工艺目前仍有其实用性价值。

2. 三价铬转化特点

- 1) 处理液中不含六价铬,处理后膜层中也不含有六价铬。
- 2) 符合 RoHS、WEEE 和 ELV 规范。
- 3) 本三价铬处理剂液可以用于多种种设备,如喷淋式、浸泡式。
- 4) 低温型的工艺,可以常温使用。
- 5) 不含磷酸盐、硝酸盐、锌、镍、锰及挥发性有机物。
- 6) 适用于多种金属,铁材、铝材、热浸镀锌材、电解镀锌材及锌合金等。
- 7) 适用于油漆与粉体及电泳涂装的前处理。
- 8) 生产时没有沉淀产生。
- 9) 与涂层亦良好的结合力和耐蚀性能。

本处理剂会在金属表面生成均匀密致的纳米级转化层,尤其在压铸铝合金及镀锌材有非常明显效果,以中钢电解镀锌材为例,经处理后耐中性盐雾测试 100 小时不出白锈,在铝材方面,其耐盐雾测试与六价铬转化膜相当。

2.1 三价铬处理剂工作机理

当金属与的三价铬处理剂槽液相接触后,在两相界面间便发生了金属的氧化和 H⁺的还原等氧化还原反应,使得界面附近的 pH 上升,三价铬在槽液中形成络合

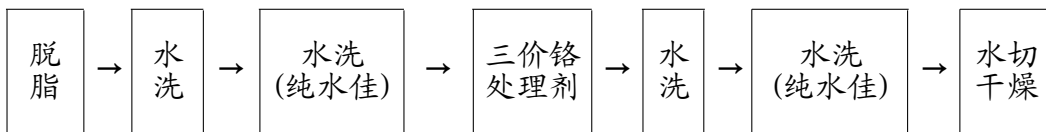
物的稳定性下降，与 OH^- 、Ti 和 Zr 的离子等反应形成不溶性化合物，随着 pH 的不断上升，含有 Cr 及 Ti 和 Zr 的化学转化膜在金属表面析出形成。

2.2 三价铬处理剂的组成

三价铬处理剂浓缩液是按照特定比例的水溶性三价铬化合物、水溶性镁化合物、水溶性 Ti 和 Zr 化合物、氟化合物成份及其它添加剂配比而成。与金属材料反应后，形成含有 $0.05\text{--}0.8\text{ mmol/m}^2$ 的 Cr 及 $0.05\text{--}1\text{ mmol/m}^2$ 的 Ti 和 Zr 的化学转化膜，化学转化膜厚度为 $40\text{--}100\text{ nm}$ 。

2.3 三价铬处理剂的工艺条件和配置方法

2.3.1 工艺流程



2.3.2 工艺条件

三价铬处理剂浓缩液	$40\text{--}60\text{ ml/L}$
pH 值	$4.0\text{--}4.2$ (用 1% 的氢氧化钠或 5% 硫酸调整)
总酸度	$3.5\text{--}8\text{ point}$
使用温度	常温 $\text{--}35^\circ\text{C}$
使用时间	$30\text{--}120\text{ 秒}$
喷淋时压力	$0.8\text{--}1.2\text{ bar}$

2.3.3 配置方法

先在 PVC 塑料槽或者不锈钢槽内加入清水（最好为去离子水），然后加入计算量的三价铬处理剂，搅拌均匀，槽液为淡绿色，测量 pH，必要时调整到范围内。

2.4 三价铬处理剂工作液的维护管理

- 1) 三价铬处理剂工作液的新配槽为淡绿色液体。
- 2) 生产时其 pH 值每 2 小时检测一次，一般随使用时间延长和产品量的增加而 pH 值不断上升。处理时间随温度的降低而适当延长。
- 3) 随着生产的进行，三价铬处理剂工作液应定期分析并添加。其消耗量为处理 1m^2 的金属工件需要添加三价铬处理剂 $30\text{--}70\text{ ml}$ (金属材料不同其消耗量会有所差别)。
- 4) 建议在使用时使用压缩空气搅拌最佳，冬季加温时加热管最好采用石英管或钛钢加热管。
- 5) 三价铬处理剂工作液中严禁带入六价铬和其它一些金属杂质，掉入工作液中的工件要及时打捞，用磁铁或者筛网打捞均可。
- 6) 三价铬处理剂工作液中杂质离子含量 $\text{Fe} \leq 50\text{--}300\text{ mg/L}$, $\text{Zn} \leq 10\text{--}30\text{ g/L}$,

$Al \leq 3^{-8} \text{ g/L}$, 当杂质离子超标时, 可用化学法除去, 亦可用离子交换法除去。

- 7) 经三价铬处理剂化学转化后, 水切炉炉温在 $100^{-140} \text{ }^{\circ}\text{C}$, 干燥时间为 15^{-30} 分钟, 而六价铬的干燥温度一般不高于 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 超过时膜层出现裂化, 影响耐蚀性, 并且相应干燥时间会延长。三价铬转化膜在 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的温度干燥时, 使转化膜的结晶水失去, 增强转化膜的耐候性和耐蚀性。三价铬转化膜在其加温到 $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 仍能保持起原耐蚀性的 80% 左右。

3. 结语

除了减少对环境的污染和人体的伤害外, 三价铬化学转化处理剂的使用寿命周期比较长, 并且其耐热性和耐腐蚀性性能比较好, 对于金属的后续涂装或者其它操作有利, 是替代六价铬良好选择方案。随着客户要求的不断提高以及社会的不断发展, 在三价铬产品的使用上也应加强管理, 做好回收与治理, 把对环境的危害降到最低。