

# 三乙醇胺及三乙醇胺/尿素复配物对氧化锆转化膜性能的影响

周祉存<sup>1</sup>, 王婷婷<sup>1</sup>, 吴方<sup>1</sup>, 张培强<sup>1</sup>, 张静<sup>1,2</sup>, 于锦<sup>1</sup>

(1.沈阳工业大学理学院, 沈阳 110870; 2.中国有色(沈阳)冶金机械有限公司, 沈阳 110870)

**摘要:** **目的** 为了提高钢铁表面氧化锆转化膜的耐蚀性。**方法** 以 Q235 钢片为研究对象, 在基础成膜液中分别添加不同质量浓度的三乙醇胺及三乙醇胺与尿素复配物, 制备氧化锆转化膜。通过 Tafel 极化曲线和交流阻抗探讨氧化锆转化膜在 5%NaCl 腐蚀液中的电化学行为, 利用扫描电镜观察氧化锆转化膜的表面形貌, 在氧化锆转化膜上涂不同底漆, 采用划圈法测试漆膜的附着力。**结果** 在氧化锆基础成膜液中添加 100 mg/L 三乙醇胺所制得的氧化锆转化膜在 5%NaCl 腐蚀液中的自腐蚀电流密度为  $1.66 \times 10^{-5}$  A/dm<sup>2</sup>, 钝化区域最宽, 阻抗最大, 耐蚀性最好。用尿素代替 50%三乙醇胺, 其所制得的氧化锆转化膜在 5%NaCl 腐蚀液中的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度变化不大, 钝化区域略有加宽, 但阻抗弧明显加大。在氧化锆基础成膜液中添加三乙醇胺及三乙醇胺与尿素复配物制得的氧化锆转化膜, 分别经过 2%硅醇封闭液和 5%硅烷封闭液封闭处理后, 与低表面处理环氧底漆和改性环氧底漆漆膜附着力为 1 级。**结论** 在基础成膜液中添加三乙醇胺和三乙醇胺与尿素复配物后可提高 Q235 钢耐蚀性, 氧化锆转化膜分别经过 2%硅醇封闭液和 5%硅烷封闭液封闭处理后, 均与低表面处理环氧底漆和改性环氧底漆保持良好的附着力。

**关键词:** 氧化锆转化膜; 三乙醇胺; 尿素; 耐蚀性; 硅醇; 硅烷; 附着力

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)07-0173-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.07.029

## Effects of Triethanolamine and Composite of Triethanolamine/Carbamide on Zirconia Conversion Film

ZHOU Zhi-cun<sup>1</sup>, WANG Ting-ting<sup>1</sup>, WU Fang<sup>1</sup>, ZHANG Pei-qiang<sup>1</sup>, ZHANG Jing<sup>1,2</sup>, YU Jin<sup>1</sup>

(1.School of Science,Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China;

2.NFC (Shenyang) Metallurgical Machinery Co. Ltd, Shenyang 110870, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve corrosion resistance of zirconia conversion film on steel. With Q235 steel sheets were studied as objects of study, a zirconia conversion film was prepared on the steel surface by adding containing different concentrations of triethanolamine or composite of triethanolamine/carbamide to the zirconium solution. Electrochemical behavior of the zirconia conversion film in 5% NaCl corrosive liquid was discussed with polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. Morphology of the zirconia conversion film was observed with SEM. After coating the films with different primers, properties of zirconia conversion film was assessed by performing adhesion test by scratch. For the zirconia conversion film prepared by adding 100mg/L triethanolamine to zirconia basic film-forming liquid in 5% NaCl corrosive liquid, the

收稿日期: 2017-02-10; 修订日期: 2017-03-10

Received: 2017-02-10; Revised: 2017-03-10

作者简介: 周祉存 (1995—), 男, 主要研究方向为金属处理剂。

**Biography:** ZHOU Zhi-cun (1995—), Male, Research focus: metal treatment.

通讯作者: 于锦 (1964—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为材料化学与表面技术。

**Corresponding author:** YU Jin (1964—), Female, Ph.D., Professor, Research focus: materials chemistry and surface technology.

self-corrosion current was  $1.66 \times 10^{-5} \text{ A/dm}^2$ , passivation area was widest, impedance was the highest and corrosion resistance was the best. However, for the zirconia conversion film made from carbamide instead of 50% triethanolamine in 5% NaCl corrosive liquid, the self-corrosion potential and current changed slightly, the passivation area was wider while impedance arc increased obviously. For the zirconia conversion film prepared by adding triethanolamine and composite of triethanolamine/carbamide in zirconia basic film-forming liquid treated with 2% silanol confining liquid and 5% silane confining liquid, the adhesion to low-treated surface epoxy primer and modified epoxy primer coating was grade 1. The corrosion resistance of Q235 steel can be enhanced by adding triethanolamine or composite of triethanolamine/carbamide to the zirconium solution. After being treated with 2% silanol confining liquid and 5% silane confining liquid, respectively, the zirconia conversion film keeps good adhesion to low pretreated surface epoxy primer and modified epoxy primer.

**KEY WORDS:** zirconia conversion film; triethanolamine; carbamide; corrosion resistance; silanol silane; adhesion

钢铁是最容易腐蚀的金属,在水、空气和土壤等环境中都极易腐蚀。这不仅带来经济损失,还对人身安全造成威胁<sup>[1-2]</sup>。目前,多数涂装前处理仍采用磷化工艺,这种工艺化学过程多,产生废水和废渣污染环境,而且反应需加热,能耗高。随着环保意识的提高,迫切需要有新的前处理方法取代传统的磷化工艺<sup>[3]</sup>。

氧化锆转化膜技术的研发,为涂装前处理提供了一条新的发展思路<sup>[4-5]</sup>。与磷化工艺相比,氧化锆转化膜技术可低温成膜、节能、环保<sup>[6-8]</sup>。但与磷化膜相比,氧化锆转化膜尚存在膜薄、附着力差、耐蚀性差等问题<sup>[9]</sup>。

目前,研究者更多着眼于氧化锆转化膜的成膜机理、锆化溶液的组成成分及成膜条件对转化膜耐蚀性影响的研究<sup>[10-12]</sup>。研究工作者一般通过在锆化液中添加缓蚀剂、对转化膜采用封闭工艺等来改善氧化锆转化膜的耐腐蚀能力<sup>[12,13]</sup>。

本文主要采用浸渍法<sup>[13]</sup>在钢片表面制备氧化锆转化膜,在氧化锆基础成膜液中分别添加三乙醇胺、尿素、三乙醇胺/尿素复配物,以期在不影响附着力的前提下改善氧化锆转化膜的耐蚀性。采用极化曲线和交流阻抗进行电化学性能研究,利用 SEM 进行表面形貌观测。采用 2% 硅醇封闭液和 5% 硅烷封闭液对氧化锆转化膜进行后处理,制备四种涂层,并测试添加物对漆膜附着力的影响。

## 1 试验

### 1.1 材料及试剂

原料为 Q235 钢,电化学测试钢片大小为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ,附着力测试钢片尺寸为  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。

所用试剂为 45% 氟锆酸、硝酸、氯化钠、冰醋酸、无水乙醇、硫酸铵、硅烷偶联剂 KH792,均为分析纯。

### 1.2 试验方法

采用氟锆酸、硝酸和蒸馏水配制氧化锆转化膜的

基础成膜液,在基础成膜液中分别加入不同浓度配比的三乙醇胺和三乙醇胺/尿素的复配物。将处理好的 Q235 钢片分别放入不同浓度的溶液中,在  $35^\circ\text{C}$  下浸泡 5 min,然后用蒸馏水冲洗,鼓风吹干后于  $110^\circ\text{C}$  的烘干箱中烘烤 10 min。利用扫描电镜 (SEM) 对氧化锆转化膜的形貌进行观察。采用三电极体系在 5% NaCl 腐蚀液中进行电化学测试,得到氧化锆转化膜的 Tafel 极化曲线和交流阻抗谱。

基于电化学测量结果选择最佳添加量进行氧化锆转化膜前处理,然后分别用 2% 硅醇溶液和 5% KH792 硅烷水溶液进行封闭,再分别喷涂红铁醇酸防锈底漆、低表面处理环氧底漆、无机硅酸底漆和改性环氧底漆,并测试漆膜的附着力。

## 2 测试结果与分析

### 2.1 三乙醇胺添加量对氧化锆转化膜性能的影响

图 1 为不同三乙醇胺添加量氧化锆转化膜的极化曲线,表 1 为相应的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度。基础成膜液中添加不同浓度的三乙醇胺后,制得的氧

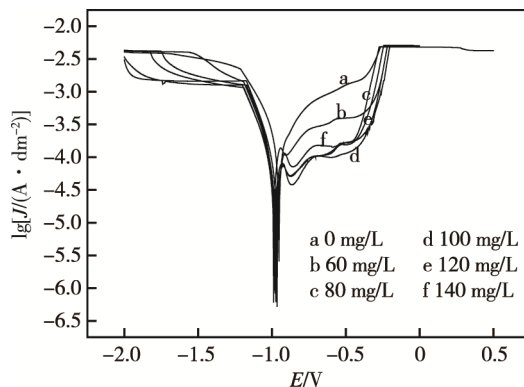


图 1 不同三乙醇胺添加量氧化锆转化膜在 5% NaCl 腐蚀液中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of zirconia conversion film in zirconium solution of different concentrations of triethanolamine in 5% NaCl solution

化锆转化膜在 5%NaCl 腐蚀液中的自腐蚀电位变化不大。但自腐蚀电流密度随三乙醇胺添加量的增加而先减小后增大, 未添加三乙醇胺的试样自腐蚀电流密度最大, 三乙醇胺添加量为 100 mg/L 和 120 mg/L 时, 自腐蚀电流密度最小。这是因为氧化锆转化膜基础成膜液中添加三乙醇胺后, 钝化区域平台相对于未添加时稍宽, 氧化锆转化膜的耐蚀性提高。但当三乙醇胺的添加量过大时, 其在钢铁表面形成的吸附膜厚度增加, 影响钢铁的酸蚀活化, 进而阻碍锆化膜的生成及致密性, 自腐蚀电流密度又有所提高。

表 1 不同三乙醇胺添加量氧化锆转化膜的自腐蚀电位与自腐蚀电流密度

Tab. 1 Self-corrosion potentials and currents of zirconia conversion film in 5% NaCl solution		
三乙醇胺添加量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	自腐蚀电位/V	自腐蚀电流密度/ (×10 <sup>5</sup> A·dm <sup>-2</sup> )
0	-0.95	5.25
60	-0.97	2.14
80	-0.99	2.09
100	-0.99	1.66
120	-0.98	1.66
140	-0.99	2.75

图 2 为不同三乙醇胺添加量氧化锆转化膜的交流阻抗图。由图可知, 添加量为 100 mg/L 时, 氧化锆转化膜阻抗半弧最大。结合图 1、表 1 的结果可以得出, 三乙醇胺添加量为 100 mg/L 时, 氧化锆转化膜抗腐蚀能力最好。

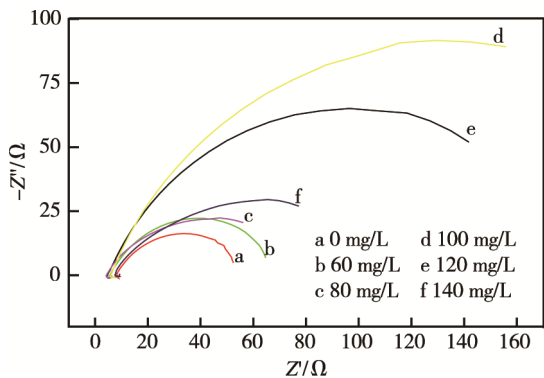


图 2 添加不同浓度的三乙醇胺所制试样在 5% NaCl 腐蚀液中的交流阻抗

Fig.2 Electrochemical impedance spectroscopy of zirconia conversion film in zirconium solution of different concentrations of triethanolamine in 5% NaCl solution

2.2 三乙醇胺与尿素复配对氧化锆转化膜性能的影响

在氧化锆基础成膜液中添加 50 mg/L 三乙醇胺和

50 mg/L 尿素, 探究其对耐蚀性的影响。对所制得的氧化锆转化膜进行电化学测试, 结果见图 3、图 4。由图 3 可知, 添加 100 mg/L 三乙醇胺、100 mg/L 尿素和 50 mg/L 三乙醇胺和 50 mg/L 尿素复配物时试样的总体差别不大。其中, 添加 100 mg/L 三乙醇胺试样的自腐蚀电位最正, 自腐蚀电流密度最大; 添加 100 mg/L 尿素试样的自腐蚀电位最负, 自腐蚀电流密度最小。值得注意的是, 三乙醇胺与尿素复配后所制得的氧化锆转化膜稳定钝化区域最宽, 且图 4 显示其阻抗半弧最大, 说明在基础成膜液中添加三乙醇胺与尿素复配物, 可以进一步提高氧化锆转化膜的耐蚀性。

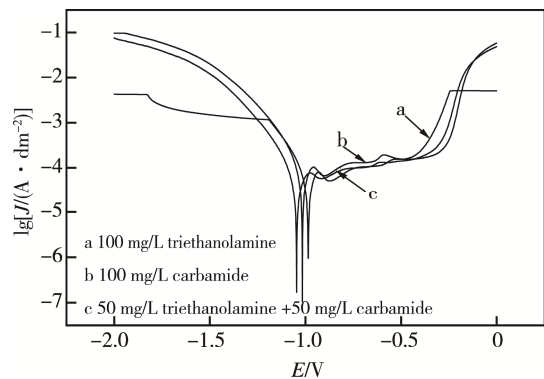


图 3 氧化锆转化膜在 5%NaCl 腐蚀液中的极化曲线  
Fig.3 Polarization curves of zirconia conversion film in 5% NaCl solution

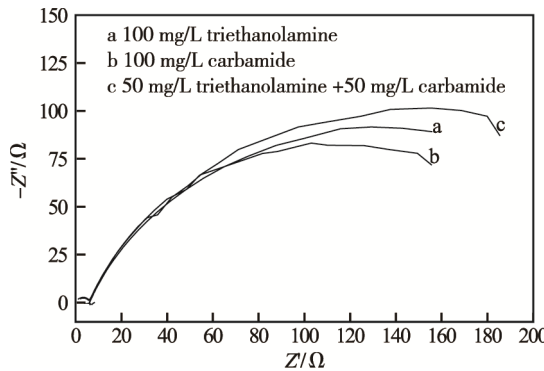


图 4 氧化锆转化膜在 5% NaCl 腐蚀液中的交流阻抗谱  
Fig.4 Electrochemical impedance spectroscopy of zirconia conversion film in 5% NaCl solution

2.3 氧化锆转化膜的表面形貌

图 5 为不同制备条件下制得的氧化锆转化膜 SEM 图。由图可知, 各试样表面均有明显的吸附膜存在。基础成膜液中添加了三乙醇胺或者尿素后, 氧化锆转化膜更完整、致密。但添加 100 mg/L 三乙醇胺所制得的氧化锆转化膜表面存在较多微小裂纹和空隙, 其表面质量低于添加 50 mg/L 三乙醇胺与 50 mg/L 尿素复配物后所制得的氧化锆转化膜。

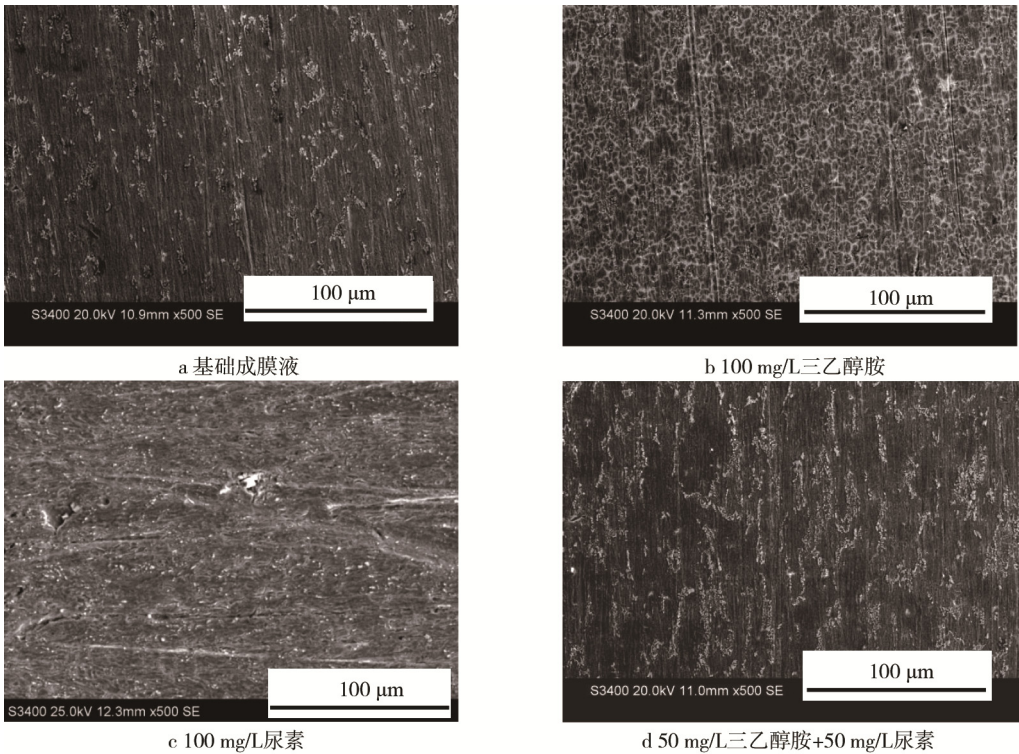


图 5 不同制备条件下的氧化锆转化膜的表面形貌

Fig.5 surface morphology of the zirconia conversion film:a) zirconium solution, b) 100 mg/L triethanolamine,c) 100 mg/L carbamide, d) 50 mg/L triethanolamine+50 mg/L carbamide

2.4 封闭处理对漆膜附着力的影响

通过划圈法考察各类氧化锆转化膜对漆膜附着力的影响,结果见表 2。表中 A、B、C 分别代表基础成膜液中无添加、添加 100 mg/L 三乙醇胺、添加 50 mg/L 三乙醇胺与 50 mg/L 尿素复配物时所制得的氧化锆转化膜。由表 2 不难看出:对于低表面处理环氧底漆和改性环氧底漆,与所有制备条件下的氧化锆转化膜都有良好的附着力;对于红铁醇酸防锈底漆,2%硅醇水溶液封闭可有效地改善添加三乙醇胺、三

乙醇胺与尿素复配物制得的氧化锆转化膜与它的附着力,而 5%硅烷水溶液封闭可有效改善未添加、添加三乙醇胺制得的氧化锆转化膜与它的附着力;针对无机硅酸底漆而言,2%硅醇或 5%硅烷水溶液封闭,均可大幅提高氧化锆转化膜与它的附着力。

3 结论

1) 氧化锆转化膜基础成膜液中添加三乙醇胺,可改善所制得的氧化锆转化膜在 5% NaCl 腐蚀液中的耐蚀性。添加量为 100 mg/L 时,改善效果相对较好。

2) 氧化锆转化膜基础成膜液中添加 50 mg/L 三乙醇胺和 50mg/L 尿素复配物,可以进一步提高氧化锆转化膜的耐蚀性。

3) 无论是否封闭,氧化锆转化膜与低表面处理环氧底漆和改性环氧底漆均有良好的附着力。分别采用 2%硅醇和 5%硅烷水溶液封闭,可有效提高氧化锆转化膜与无机硅酸底漆的附着力。

参考文献:

[1] 郭小梅. 钢铁表面复合转化膜制备及其耐蚀性能研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012.  
GUO Xiao-mei. Preparation of Composite Conversion

表 2 氧化锆转化膜与漆膜的附着力

Tab.2 The adhesive force between zirconia conversion film and coatings

封闭方法	转化膜类别	(级)			
		铁红醇酸防锈底漆	低表面处理环氧底漆	无机硅酸底漆	改性环氧底漆
无	A	3	1	7	1
	B	5	1	7	1
	C	1	1	7	1
2%硅醇	A	7	1	2	1
	B	2	1	1	1
	C	1	1	7	1
5%硅烷	A	1	1	1	1
	B	2	1	2	2
	C	5	1	7	1



- Coatings on Steel Surface and Study of Corrosion-resistant Property[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2012.
- [2] 刘国杰. 金属涂装预处理技术一些进展[J]. 中国涂料, 2011(10): 4—9.  
LIU Guo-jie. Progress of Pretreatment Technology for Metal Painting[J]. China Coatings, 2011(10): 4—9.
- [3] 方景礼, 方欣. 无磷涂装预处理新工艺[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(4): 77—80.  
FANG Jing-li, FANG Xin. New Non-phosphorus Coating Pretreatment Process[J]. Electroplating and Finishing, 2011, 30(4): 77—80.
- [4] 郑福斌, 苏和, 梁炳华. 锆化前处理工艺的应用研究[J]. 现代涂料与涂装, 2016, 19(4): 15—18.  
ZHENG Fu-bin, SU He, LIANG Bing-hua. Application of Zirconium Pretreatment Process[J]. Modern Paint & Finishing, 2016, 19(4): 15—18.
- [5] 王双红, 赵时璐, 杨舒宇, 等. 冷轧钢板表面氟锆酸盐-硅烷复合转化膜的制备与性能[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(11): 39—42.  
WANG Shuang-hong, ZHAO Shi-lu, YANG Shu-yu, et al. Preparation and Performance of Fluorozirconate-silane Composite Conversion Film on Cold-rolled Steel Surface[J]. Electroplating and Finishing, 2012, 31(11): 39—42.
- [6] 史金重, 刘立建, 冯双生. 汽车用铝合金材料涂装性能研究[J]. 涂料工业, 2015, 45(5): 68—72.  
SHI Jin-zhong, LIU Li-jian, FENG Shuang-sheng. Research on Coating Performance of Aluminum Alloy for Automotive[J]. Paint&Coatings Industry, 2015, 45(5): 68—72.
- [7] 陈春成, 王雪康. 氟锆酸盐纳米转化膜技术[J]. 电镀与环保, 2013, 33(4): 34—36.  
CHEN Chun-cheng, WANG Xue-kang. Technology for Fluorozirconate Nano Conversion Coating[J]. Electrop-  
lating and Pollution Control, 2013, 33(4): 34—36.
- [8] 王—建, 钟金环, 陆国建, 等. 金属件涂装前纳米级转化膜处理工艺技术[J]. 现代涂装, 2012, 15(4): 58—62.  
WANG Yi-jian, ZHONG Jin-huan, LU Guo-jian, et al. Nanometer Conversion Film Pretreatment Processing Technology of Metal Part Coating[J]. Modern Painting, 2012, 15(4): 58—62.
- [9] 陆飏, 黄清安. 钢铁件无磷无铬锆盐处理的研究现状[C]// 2011年全国电子电镀及表面处理学术交流会论文集. 上海: [出版者不详], 2011.  
LU Biao, HUANG Qing-an. Research Status of Non-phosphorus and Non-chromate Zirconate Process[C]// Proceedings of the National Symposium on Electronic Plating and Surface Treatment. Shanghai: [s.n.], 2011.
- [10] 赖免汶, 黄清安. 铝合金无铬锆盐处理技术的研究现状[C]// 2011年全国电子电镀及表面处理学术交流会论文集. 上海: [出版者不详], 2011.  
LAI Huan-wen, HUANG Qing-an. Research Status of Non-chromate Zirconate Process on A-alloy[C]// Proceedings of the National Symposium on Electronic Plating and Surface Treatment. Shanghai: [s.n.], 2011.
- [11] TANEM B S, LUNDER O, BORG A, et al. AFM Adhesion Force Measurements on Conversion-coated EN AW-6082-T6 Aluminium[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2009, 29: 471—477.
- [12] 冯晋尧, 曲丰作, 徐同宽, 等. P2 缓蚀剂处理铝合金的耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 214—218.  
FENG Jin-yao, QU Feng-zuo, XU Tong-kuan, et al. Corrosion Resistance of P2 Inhibitor Treatment of Aluminum Alloy[J]. Surf Technol, 2016, 45(5): 214—218.
- [13] 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.  
YANG Jin. Electrochemical Study of Zirconia Conversion Coating on Steel[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.