

# 不同工艺参数与锆系转化膜电化学行为研究

李娜娜, 田润生, 张 蕾, 毕冬冬, 王瑛喆, 周 瑜  
(沈阳帕卡瀚精有限总公司, 沈阳 110042)

**摘要:** 深入研究了不同工艺参数对锆系转化膜电化学行为的影响, 旨在优化锆系转化膜的性能, 提升金属材料的耐腐蚀能力。采用镀锌板作为试验基材, 利用极化曲线测试筛选锆系转化膜成膜时的最佳工艺条件, 通过扫描电镜(SEM)探测转化膜不同时间与形成过程的微观形貌, 以充分了解锆化膜前处理过程中各工艺参数对其电化学行为的影响。结果显示, 最优的锆系转化膜成膜工艺条件为:  $ZrF_6^{2-}$ 浓度 0.3 g/L、游离氟  $1.5 \times 10^{-5}$ 、处理时间 2~4 min、处理温度 40 °C、pH 4.2, 此时镀锌板耐腐蚀性能最优; 形成大小均匀、排布紧密的锆系络合物的转化膜, 并且状态良好。

**关键词:** 镀锌板; 工艺参数; 转化膜; 耐蚀性能

中图分类号: TQ639.1 文献标志码: A 文章编号: 1007-9548(2025)03-0018-05

## Study on the Electrochemical Behavior of Zirconium Conversion Films with Different Process Parameters

LI Na-na, TIAN Run-sheng, ZHANG Lei, BI Dong-dong, WANG Ying-zhe, ZHOU Yu  
(Shenyang Parkerizing Co., Ltd., Shenyang 110042, China)

**Abstract:** This article deeply investigates the influence of different process parameters on the electrochemical behavior of zirconium based conversion coatings, aiming to optimize the performance of zirconium based conversion coatings and enhance the corrosion resistance of metal materials. Galvanized sheet was used as the test substrate, the polarization curve was used to test and screen the optimal process conditions for the formation of zirconium conversion films, and the scanning electron microscope (SEM) was used to detect the microscopic morphology of the transformation films at different times and formation processes, so as to fully understand the influence of various process parameters on their electrochemical behavior during the pretreatment of zirconium films. Results showed that the optimal conditions for zirconium conversion film deposition were as follows:  $ZrF_6^{2-}$  concentration was 0.3 g/L, free fluorine was  $1.5 \times 10^{-5}$ , processing time was 2~4 min, processing temperature was 40 °C, pH value was 4.2, the corrosion resistance of galvanized sheet was the best; A conversion film of uniform size and tightly arranged zirconium complexes was formed and was in good condition.

**Key words:** galvanized sheet; process parameters; conversion film; corrosion resistance

### 0 引言

随着环保意识的日益增强和绿色制造理念的深入人心, 致使对产品环保、能源消耗量低等的要求也在不断提高, 同时汽车前处理行业对相关产品转型升级、工

艺简单化的挑战也越来越大。为此, 能源消耗大、污染度高的落后产品和工艺逐渐被新型环保的产品和工艺所取代。开发高效且环保的表面处理技术已成为当前的研究热点。

随着科学技术的不断进步和工业生产的日益发展, 各种金属材料在航空航天、汽车制造、石油化工等众多领域中的应用越来越广泛。这些领域对材料性能的要求极为严苛, 特别是在耐腐蚀性能方面。在汽车的前处理过程中, 需要对零部件的表面进行机械加工

收稿日期: 2024-03-12

作者简介: 李娜娜(1984—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事脱漆剂、铝材脱脂剂、酸洗剂、无铬钝化剂、无磷化成剂的开发研究工作。E-mail: linana@sparker.com。

以及化学处理,特别是在化学处理方面,主要采用了磷酸、氧化以及钝化等方法。而磷化技术已经逐渐被环保、易操作、成本低的新型锆化技术所取代。锆系转化膜技术作为一种无污染、低能耗的表面处理方法,正符合目前发展趋势。

锆系转化膜技术在现代材料科学领域中占居了举足轻重的地位。作为一种高效且实用的表面处理技术,它已被广泛应用于钢铁和铝合金等金属材料的耐腐蚀保护。因此,深入研究锆系转化膜的电化学行为,以及不同工艺参数对其性能的影响,对于提升金属材料的耐腐蚀性能具有重要的理论价值和实际意义。

锆化剂作为新型前处理产品与传统磷化相比,具有以下优点<sup>[1-2]</sup>:1)转化膜不含磷,不含镍、锰等重金属,耐酸、耐碱,无含磷废水,可减轻废水处理过程,沉渣量几乎为零;2)不需要表面调整,减少工序,同时降低投资;3)处理温度常温即可;4)转化膜与漆膜的结合力强,同时耐腐蚀性强。然而,目前锆化转化膜多为研究铝合金表面成膜机理、转化液组成及其性能等方面<sup>[3-8]</sup>,对镀锌层锆系转化膜报道较少<sup>[9-11]</sup>,尤其是成膜过程与耐蚀性关系。

电化学方法因其仪器简单、使用方便,灵敏度高、准确度高、既可定性又可定量的优点,被广泛应用于转化膜的表征。本文使用极化曲线,研究了不同工艺参数对转化膜成膜过程中电化学行为的影响,同时使用扫描电镜进一步表征,为新型前处理工艺锆化薄膜的工艺参数指标制定提供依据。

## 1 试验部分

### 1.1 试验准备及工艺流程

测试所用材料为车用镀锌板材,板材的主要成分见表1。

表1 镀锌板材成分

元素	Al	Co	Fe	Cu	Zn
含量/%	0.988	0.467	32.96	0.067	余量

试验工艺:去油→工业水洗→纯水洗→化成→工业水洗→纯水洗→烘干。其中,除油使用FC-E2081(沈阳帕卡瀚精有限总公司),化成处理液为实验室自制,化成处理液主要成分为: $ZrF_6^{2-}$  0.1~0.7 g/L,硝酸 1~5 g/L, $F^-$  0.5~1.5 g/L,余量水。

### 1.2 试验方法

利用EVO-10扫描电镜对试验基材转化膜层进行观察,确定基材化学转化膜的微观形貌。

电化学试验使用GAMRY Reference 600+电化学工作站,并采用三电极体系在腐蚀介质为3.5%NaCl溶液中进行测定,使用饱和甘汞电极为参比电极,铂为

对电极,化成后的板材作为工作电极,极化曲线的电位扫描速率为0.66 mV/s,电压范围为-0.25~0.30 V。

### 1.3 试验机理

锆系转化膜的形成依赖于锆离子与金属基体表面间的化学反应。在特定的工艺环境下,锆离子会与金属表面的活性点进行反应,进而生成一层细密的氧化物薄膜。转化膜的形成有效地隔离了金属基体与腐蚀介质的直接接触,进而显著提升材料的耐腐蚀性。此薄膜主要由 $ZrO_2$ 及其相关化合物组成,值得注意的是,这层转化膜的形成受到多重因素的影响,其中包括金属基体的化学组分、表面状况以及转化液的配方和处理参数等<sup>[12-14]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 极化曲线

#### 2.1.1 不同的 $ZrF_6^{2-}$ 浓度与转化膜耐腐蚀性的研究

试验条件为游离氟 $1.5 \times 10^{-5}$ ,处理时间3 min,处理温度30℃,pH为4.2, $ZrF_6^{2-}$ 浓度按0.1 g/L、0.3 g/L、0.5 g/L、0.7 g/L设计试验,极化曲线见图1,电化学参数见表2。

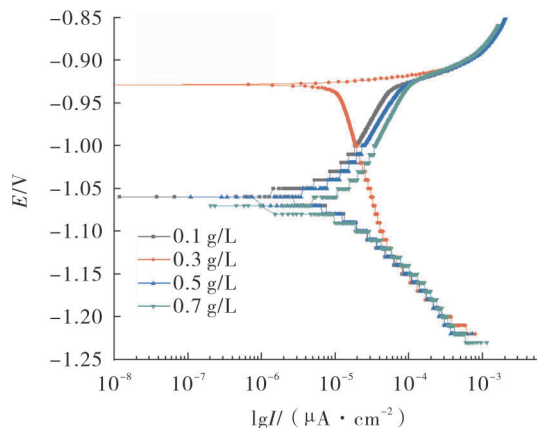


图1 不同 $ZrF_6^{2-}$ 浓度的极化曲线

表2 不同 $ZrF_6^{2-}$ 浓度的电化学参数

项目	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
$ZrF_6^{2-}$ 浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	0.1	0.3	0.5	0.7
腐蚀电位/V	-1.085	-1.058	-1.063	-1.073
腐蚀电流密度/( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )	12.20	8.134	10.12	27.90

从图1和表2可以看出,经过化成处理的基材,随着 $ZrF_6^{2-}$ 浓度的升高,自腐蚀电位先正向移动后负向移动,自腐蚀电流先增大后减小,一般自腐蚀电位越大说明基材的耐蚀性能越好<sup>[15-17]</sup>,自腐蚀电流密度越大,说明基材的耐腐蚀性越差<sup>[18]</sup>,所以镀锌板的耐腐蚀性呈先增后减的趋势。 $ZrF_6^{2-}$ 浓度过高或过低均不利于转化膜的形成,过低时几乎不成膜,过高时 $F^-$ 含量相

应增加,而大量 F 的存在不利于转化膜的生成<sup>[19-20]</sup>。当  $ZrF_6^{2-}$  浓度达到 0.3 g/L 时,自腐蚀电位最正,自腐蚀电流密度最小,浓度继续增加时,自腐蚀电位又负移、自腐蚀电流密度又增大。因此,0.3 g/L 为  $ZrF_6^{2-}$  的最佳浓度,镀锌板的耐蚀性最好。

2.1.2 不同游离氟浓度与转化膜耐腐蚀性的研究

试验条件为  $ZrF_6^{2-}$  浓度 0.3 g/L, 处理时间 3 min, 处理温度 30 °C, pH 为 4.2, 游离氟浓度按  $0.9 \times 10^{-5}$ 、 $1.5 \times 10^{-5}$ 、 $2.0 \times 10^{-5}$ 、 $2.5 \times 10^{-5}$ 、 $3.0 \times 10^{-5}$  设计试验,极化曲线见图 2, 电化学参数见表 3。

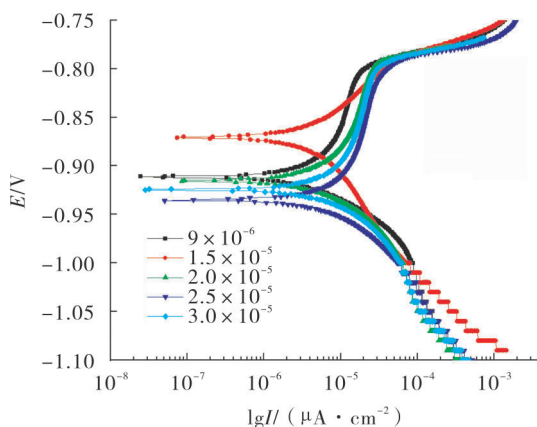


图 2 不同游离氟的极化曲线

表 3 不同游离氟的电化学参数

项目	1#	2#	3#	4#	5#
游离氟/ $\times 10^{-5}$	0.9	1.5	2.0	2.5	3.0
腐蚀电位/mV	-911.3	-871	-915.8	-935.6	-924.9
腐蚀电流密度/ $(\mu A \cdot cm^{-2})$	7.845	5.481	7.134	10.06	7.985

由图 2 和表 3 可以看出,经化成处理后的基材,随着游离氟浓度增加,自腐蚀电位先正移后负移,自腐蚀电流密度先减小,这说明起始基材具有更强的耐腐蚀性能,同时使得镀锌板腐蚀速率变小,转化膜耐腐蚀性强。当浓度超过  $2.0 \times 10^{-5}$  后,自腐蚀电流密度开始变大,导致转化膜的耐腐蚀性能降低。当 F 浓度越来越大时,化成液的活性会比较差, $ZrF_6^{2-}$  就很难沉淀,导致在基材表面膜层的厚度很薄,耐腐蚀性变差,故游离氟最佳浓度为  $1.5 \times 10^{-5}$ 。

2.1.3 不同反应温度与转化膜耐腐蚀性的研究

试验条件为  $ZrF_6^{2-}$  浓度 0.3 g/L, 游离氟浓度  $1.5 \times 10^{-5}$ , pH 4.2, 处理时间 3 min, 处理温度按 23 °C、30 °C、40 °C、50 °C 设计试验,极化曲线见图 3, 电化学参数见表 4。

从图 3 和表 4 可以看出,经化成处理后的基材,随着温度升高,自腐蚀电位先正向移动后向负向移动,由 23 °C 时的 -838.1 mV 升高到 40 °C 时的 -823 mV, 耐腐

蚀性能逐渐升高,随后温度升高到 50 °C, 自腐蚀电位大幅度负移,耐腐蚀性能下降,说明转化膜沉积过快,导致膜层松散,孔隙率较高,转化膜的腐蚀阻力减小,这就造成了氯化钠溶液很容易就渗透进来,导致膜层更容易受到腐蚀,因此温度要控制在一定范围内,最佳温度为 40 °C。

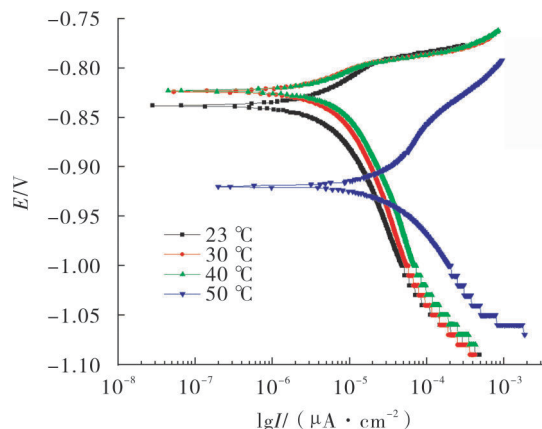


图 3 不同反应温度的极化曲线

表 4 不同反应温度的电化学参数

项目	1#	2#	3#	4#
温度/°C	23	30	40	50
腐蚀电位/mV	-838.1	-824	-823	-901.4
腐蚀电流密度/ $(\mu A \cdot cm^{-2})$	7.846	8.769	13.28	76.69

2.1.4 pH 与转化膜耐腐蚀性的研究

试验条件为  $ZrF_6^{2-}$  浓度 0.3 g/L, 游离氟浓度  $1.5 \times 10^{-5}$ , 反应时间 3 min, 反应温度 40 °C, pH 按 3.5、3.9、4.2、4.6 设计试验,极化曲线见图 4, 电化学参数见表 5。

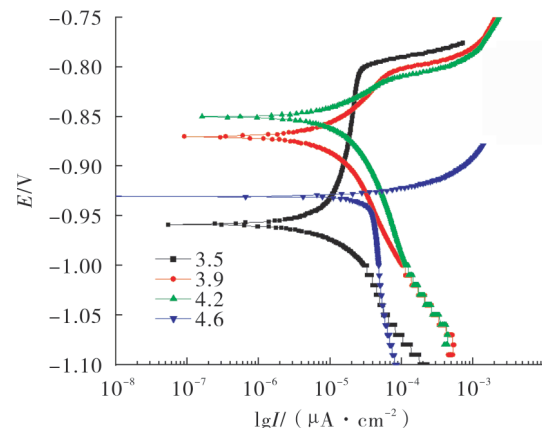


图 4 不同 pH 的极化曲线

从图 4 和表 5 可以看出,经化成处理后的基材,随着 pH 的升高,自腐蚀电位先正移后负移,这表明镀锌板的耐腐蚀能力呈现出一种先增后减的趋势。在化成

液 pH 很低的情况下,转化膜无法在基材表面沉积,这可能是由于化成液酸性过强,转化膜在基材表面沉积后又很快被酸腐蚀溶解,也就是溶解速度远远快于沉积速度。另外,化成液 pH 过低时,基材表面 pH 不能达到可形成转化膜的临界 pH,即使有转化膜形成,也不均匀;同时,很低的 pH 环境可严重腐蚀基材<sup>[21]</sup>。当化成液 pH 过高时,基材表面沉积的转化膜也不均匀,这可能是由于基材表面酸蚀反应过慢,转化膜无法在基材表面沉积。再者,转化液 pH 过高,相应的 OH<sup>-</sup>含量也高,致使锆的络合物在基材表面沉积过快,从而形成疏松、易脱落、抗腐蚀性能差的转化膜。因此,只有确保化成液 pH 在适宜并相对较窄的范围内,才能在基材表面获得耐蚀性能较优的转化膜,最优的 pH 为 4.2。

表 5 不同 pH 的电化学参数

项目	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
pH	3.5	3.9	4.2	4.6
腐蚀电位/mV	-958.6	-870.2	-850.1	-930.1
腐蚀电流密度/( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	15.69	17.55	22.68	23.36

2.1.5 不同处理时间与转化膜耐蚀性研究

试验条件为  $\text{ZrF}_6^{2-}$  浓度 0.3 g/L, 游离氟浓度  $1.5\times 10^{-5}$ , pH 4.2, 处理温度 40 °C, 处理时间按 0.5 min, 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 6 min 设计试验, 极化曲线见图 5, 电化学参数见表 6。

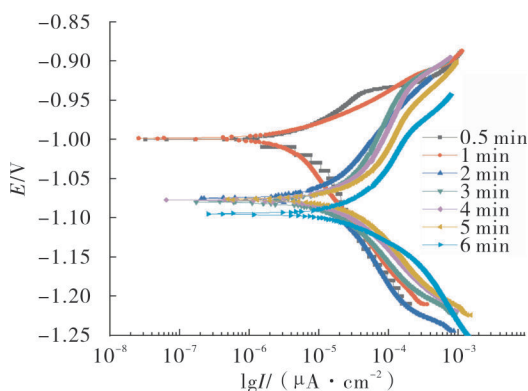


图 5 不同反应时间的极化曲线

表 6 不同处理时间的电化学参数

项目	反应时间/min						
	0.5	1	2	3	4	5	6
腐蚀电位/V	-1.000	-0.998	-1.075	-1.072	-1.077	-1.076	-1.095
腐蚀电流密度/ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	4.797	3.446	17.88	18.35	23.23	30.97	112

由图 5 和表 6 可以看出,0.5 min 时基材表面已经有转化膜形成,此时,化成液中的 H<sup>+</sup>可以溶解掉基体

表面原本存在的氧化皮,使基材彻底裸露,此过程维持时间较短;1 min 时基材转化膜处于快速生长阶段;到 2 min 时,转化膜处于生长缓慢阶段,基材表面大部分区域已被转化膜覆盖;3~5 min 时转化膜处于动态稳定阶段;而随着处理时间继续延长至 6 min,自腐蚀电位负移明显变大,说明转化膜处于溶解阶段,过长的处理时间对基材耐蚀性能起到负面作用。

2.2 微观形貌

图 6 为不同处理时间镀锌板的 SEM 形貌,从图中可以看出,0.5 min 时只有少量的转化膜颗粒沉积在镀锌板上,当反应时间到达 2 min 时,转化膜颗粒已覆盖基材大部分区域,4 min 时,已全部覆盖,并且转化膜排布紧密,大小均匀,膜质量很好,当反应时间延长到 6 min 时,转化膜开始有裂纹产生,因此,不能很好地覆盖基材,结合图 5 和表 6,说明与电化学测试结果是统一的,从而确定控制成膜时间在 2~4 min,就可以得到具有优异的耐蚀性能的转化膜。

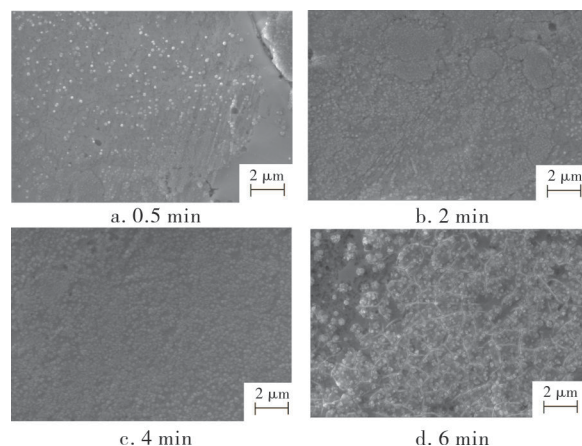


图 6 SEM 形貌

3 结语

1)通过电化学表征,确定在镀锌板表面形成转化膜最优的条件为: $\text{ZrF}_6^{2-}$ 浓度为 0.3 g/L, 游离氟为  $1.5\times 10^{-5}$ , 处理时间为 2~4 min, 处理温度为 40 °C, pH 为 4.2, 此时转化膜的耐蚀性能最优;

2)通过对转化膜微观形貌的观察,说明随着处理时间的延长,转化膜先快速生长,随后逐渐覆盖整个基材表面,当继续延长反应时间,转化膜表面开始有裂纹产生,其耐蚀性能逐渐变差。

参考文献:

[1] 李庆华,徐腊平,李啸,等.硅烷前处理技术在汽车涂装线的应用[J].涂料工业,2017(1):73-77.  
[2] 郑福斌,苏和,梁炳华.转化前处理工艺的应用研究[J].现代涂料与涂装,2016(4):15-18.

[3] PUOMI P, FAGERHOLM H M, ROSENHOLM J B, et al. Comparison of different pretreatment-primer systems on hot-dip galvanized and Galfan coated steel [J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 1999, 46(3): 163-172.

[4] VERDIER S, DELALANDE S, LAAK N V D, et al. Monochromatized X-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions [J]. *Surface & Interface Analysis*, 2010, 37(5): 509-516.

[5] 李移乐, 黄婷, 张筠欣, 等. 镀锌层硅酸盐钝化膜的现状及展望[J]. *当代化工*, 2017(10): 2131-2133.

[6] 王双红, 刘常升, 单凤君, 等. AA6061 铝合金表面钛锆膜的结构及性能研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2008(6): 420-423.

[7] SMIT M A, SYKES J M. Titanium based conversion coatings on aluminum alloy[J]. *Surface Engineering*, 1999, 15(5): 407-410.

[8] LUNDE O, SIMENSEN C, YU Y, et al. Formation and characterisation of Ti-Zr based conversion layers on AA6060 aluminium [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 184(2/3): 278-290.

[9] 田飘飘, 徐丽萍, 张振海, 等. 镀锌板硅烷-硝酸锆复合转化膜的性能与表征[J]. *表面技术*, 2014(1): 71-76.

[10] 管勇, 刘建国, 严川伟. 电镀锌钛/锆基无铬化学转化膜的制备与耐蚀性能[J]. *电化学(中英文)*, 2010(4): 373-377.

[11] 韩晶晶, 窦国涛. 建筑用热镀锌板表面不同钼盐转化膜的制备与性能[J]. *电镀与精饰*, 2022(2): 1-6.

[12] 牛林清, 郭瑞光. 钢铁表面锆盐-植酸复合转化膜的制备及性能[J]. *材料保护*, 2016(12): 30-35.

[13] 桑尚杰. 铝合金表面新型锆系转化膜的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.

[14] 安成强. 铝合金表面氧化锆转化膜的结构与性能[J]. *电镀与精饰*, 2012(6): 1-4.

[15] 高凤琴, 张伟国, 周洪毅, 等. PWR 主管道 321 不锈钢在微量氯化物介质中的应力腐蚀破裂[J]. *中国原子能科学研究院年报*, 1992(10): 189-190.

[16] K H 勃洛姆, 杜桂枝. 在含氯化物的介质中抗局部腐蚀性较好的工业用新型不锈钢[J]. *国外舰船技术*, 1985(11): 28-35.

[17] 张青来, 钱阳, 安志斌, 等. 基于激光冲击的镁合金在 NaCl 溶液中电化学腐蚀的研究[J]. *中国激光*, 2014(9): 82-88.

[18] 孙硕, 杨杰, 钱薪竹, 等. Ni-Cr-P 化学镀层的制备与电化学腐蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2020(3): 71-78.

[19] VERDIER S, LAAK VAN DER N, DALARD F, et al. An electro-chemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings[J]. *Surf Coat Technol*, 2006(200): 2955-2964.

[20] VERDIER S, DELALANDE S, LAAK VAN DER N, et al. Monochromatized X-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions [J]. *Surf Interface Anal*, 2005(37): 509-516.

[21] 陈晓明. 镁合金上单宁酸系转化膜和钙系磷化膜的制备和性能的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2010. ◆

(上接第 17 页)涂料贮存时间逐渐变短。原因可能是在涂料贮存过程中,随着丁醚的挥发,将带走一部分水分,导致涂料中稳定体系的平衡被打破,一些颜填料脱离了乳液的束缚,互相吸附,从宏观上看涂料出现分层现象。

表 7 丁醚的用量对涂料贮存时间的影响

丁醚加入量/%	0	0.3	0.3	0.9	1.2
贮存时间/d	42	33	25	20	14

综上,丁醚的用量以 0.3%为宜。

### 3 结语

采用苯丙乳液作为成膜物质,搭配各种助剂、颜填料等制备了性能优异的水性丙烯酸快干防腐涂料。试验探讨了乳液种类及用量、磷酸锌用量和快干剂用量对水性防腐涂料的力学性能和防腐性能的影响。当苯丙乳液用量为 40%、磷酸锌与氧化铁红比例为 1:1 且用量为 5%、丁醚用量为 0.3%时,所制得的水性丙烯

酸快干防腐涂料综合性能最优,有着广泛的应用前景。

### 参考文献:

[1] 刘运学, 贾旭, 范兆荣, 等. 水性醇酸树脂/丙烯酸乳液杂化防腐涂料的制备与性能研究[J]. *中国涂料*, 2023(1): 38-43.

[2] CHEN L. Application of green commercial surfactant in preparing purely acrylic latex via semi-continuous seed-emulsion polymerization [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2013, 16(9): 197-202.

[3] 张雅捷. 水性涂料的研究现状及其在钢结构桥梁行业的应用[J]. *现代涂料与涂装*, 2024(10): 35-38.

[4] 许文彬, 凌晓斐, 赵亚丛, 等. 水性醇酸树脂及涂料的研究和应用进展[J]. *现代涂料与涂装*, 2024(9): 36-38.

[5] 李勇, 蒋翠翠, 廖木荣, 等. 一种高耐盐雾性能水性丙烯酸防腐涂料的制备[J]. *中国涂料*, 2023(3): 64-67.

[6] 肖菲, 孙学军, 史芳沅, 等. 水性钢结构底面合一防腐涂料的开发及应用[J]. *现代涂料与涂装*, 2024(5): 26-29. ◆