

## 绿色达克罗技术的研究进展

柯昌美, 周黎琴, 汤宁, 胡永, 王全全, 张金龙

(武汉科技大学, 武汉 430081)

**[摘要]** 达克罗涂层具有优良的耐蚀性,其工艺简单、无污染,因此被广泛应用于很多防腐领域的基材表面处理。介绍了国内外达克罗技术的发展史,概括了达克罗膜层的性能特点及耐蚀机理,综述了对达克罗涂液主要原材料的研究情况,并指出了该技术存在的一些不足及其今后发展的趋势。

**[关键词]** 达克罗技术; 锌铬涂层; 绿色电镀; 耐蚀机理; 无铬达克罗

**[中图分类号]** TG174.44

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)05-0103-04

## The Progress of Study on Environmentally-Friendly Dacromet Technology

KE Chang-mei, ZHOU Li-qin, TANG Ning, HU Yong, WANG Quan-quan, ZHANG Jin-long

(Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**[Abstract]** Dacromet coatings have been widely used in substrate surface treatment of many anticorrosion fields for their excellent corrosion resistance and environmentally-friendly. The recent study on dacromet techniques both in China and abroad was introduced. The mechanism of anti-corrosion and coating characteristics were discussed. The selection of raw materials was summarized. The existing problems of the technology and its future development were also prospected.

**[Key words]** dacromet technology; zinc/chromate coating; green electroplating; anti-corrosion mechanism; chromium-free dacromet

传统的电镀工艺技术,如电镀锌、热镀锌等存在着高能耗和重污染的问题,为了符合建设节约型社会和绿色生产的理念,如今在电镀行业中引入了一项富有代表性的绿色环保技术——达克罗技术<sup>[1]</sup>。

达克罗技术亦称为锌铬涂层技术,它不采用传统的电沉积方法,而是直接把金属零部件浸入或涂覆上含锌铝粉和铬酸的高分散性液体涂料<sup>[2]</sup>,使涂料粘附于工件表面,再经烧结形成含锌和铬的无机转化耐蚀膜层<sup>[3]</sup>。由于整个生产工艺是一个封闭循环的处理过程,不经酸处理,无废水排出,且铬酸盐中的六价铬在烧结过程中大部分已转化为无毒的三价铬,因此对环境不会造成很大的污染,是一种防护效果良好、工艺简单方便且实用性强的金属表面涂覆技术<sup>[4]</sup>。值得一提的是,达克罗工艺技术不但获得的产品质量好,而且符合建设环境友好型社会的理念<sup>[5]</sup>,因此与传统电镀技术相比,可以称之为“绿色电镀”。

## 1 达克罗技术的发展史

达克罗涂覆处理技术是美国 20 世纪 70 年代针对

汽车工业中,要求汽车表面的涂覆材料具有强的防锈及耐蚀性能而发明的一种新型表面处理工艺<sup>[6]</sup>。第 1 个实用型达克罗技术专利是由美国 Ohio 州 Heighis 大学的 Mulkin 于 1972 年注册的,其代理人是美国 Diamond Shamrock 公司。该专利指出,将金属粉末和铬酸水溶液等混合,涂在零部件上可得到具有导电性、钎焊性和优异耐蚀性的膜层<sup>[7]</sup>。Diamond Shamrock 公司于 1973 年在澳大利亚又申请了另外一项专利,指出涂料的组成除了金属粉末和铬酸之外,还有 pH 调节剂、表面活性剂、分散剂和还原剂等<sup>[8]</sup>。1976 年,该公司把这项技术转让给了法国的 DACRO 公司和日本的 NDS 公司。目前,全球的达克罗涂层产业被分为 4 个区域:日本 NDS 公司负责亚太地区业务,美国 MCII 公司负责北美地区业务,法国 DACRAL 公司负责欧洲地区业务,巴西金属涂覆公司(MCB)负责南美洲业务。4 家国际公司相互参股,结成同盟<sup>[9]</sup>。由于种种原因,直到 20 世纪 90 年代初,东欧、前苏联和中国大陆等在这方面仍是一片空白<sup>[10]</sup>。1993 年,航空部南京宏光空降装备厂从日本引进国内第 1 条锌铬涂层生产线;1997 年,上海达克罗涂覆工业有限公司从日本

NDS公司引进第2条达克罗处理生产线,该公司开发国产设备、国产达克罗液,短短几年就取代南京宏光空降装备厂成为国内达克罗产业的“大哥大”<sup>[9]</sup>。1999年,国家环保总局将达克罗技术列为国家重点环保实用技术,如今它已成为各地电镀涂装行业推荐的热点<sup>[11]</sup>。2002年,国家质量监督检验检疫总局将达克罗涂层正式定名为“锌铬涂层”,并颁布实施首个达克罗涂层的国家标准 GB/T 18684—2002《锌铬涂层技术条件》。

## 2 达克罗技术的膜层特点和防腐机理

### 2.1 达克罗膜层构造及性能特点

达克罗膜层由细小的鳞片状金属锌、铝粉及铬酸盐组成,是经涂装、烘烤后得到的一种外观呈亚光银灰色的金属涂覆层<sup>[12]</sup>。虽然达克罗涂层看起来很像传统电镀锌层,但是该涂层具有以下传统电镀锌层无法比拟的优点<sup>[13]</sup>:

1) 无氢脆。达克罗处理过程中无酸洗和不存在渗氢问题,加上经过了较高温度的固化烧结,特别适合高强度螺栓和弹性零件等<sup>[14]</sup>。

2) 工艺无公害。达克罗处理工艺基本无三废的排放,所以几乎不造成环境污染<sup>[15]</sup>。

3) 耐蚀性超强。达克罗膜层很薄,但它对钢铁部件的防护效果,是同等厚度的电镀锌层的7~10倍<sup>[16]</sup>。经三涂三烘得到的达克罗涂层,耐中性盐雾可达1 000 h以上<sup>[12]</sup>。

4) 高渗透性和极好的耐热性。达克罗处理工艺采用浸渍或涂覆的方式,不会由于工件构造复杂而出现均镀和深镀能力不佳的问题,并且涂层可在250℃的环境下连续长期使用,而耐蚀性能和外观不受影响<sup>[17]</sup>。

5) 抗锌铝双金属电化学腐蚀。大多数锌层与铝或钢材基体紧密配合时会产生典型的双金属微电池,而达克罗涂覆层中的铝鳞片能够消除该现象的发生<sup>[18]</sup>。

6) 极强的再涂覆能力。达克罗涂层具有很好的再涂性,在加工后的工件表面可进行二次涂漆等工序<sup>[19]</sup>。

### 2.2 达克罗涂层的防腐机理

通过综合所查阅的相关文献资料中的论述和解释,其中具有代表性的一篇文章<sup>[20]</sup>提到达克罗涂层对钢铁基体的防腐机理主要是:1) 锌对基体受控的电化学保护作用;2) 锌、铝片及复合铬盐涂层的机械屏蔽遮盖保护作用;3) 铬酸的钝化作用;4) 铝抑制锌的“淘析”

作用。但韩树民等<sup>[21]</sup>通过盐雾腐蚀试验、热腐蚀试验和电化学测试及SEM, XRD, EDS等表征分析方法,研究了锌铝铬膜的防腐性能与机理,得出结论是:锌铝铬膜是通过锌和铝粒子的电化学保护、铬的表面钝化及锌-铝-铬化合物保护层的屏蔽这三者的相互协同作用于一体,而形成的一种有立体保护作用的超强耐腐蚀膜。

## 3 达克罗涂料的主要原料

达克罗涂料的基本成分有:锌粉、铝粉、钝化剂、表面活性剂、还原剂和其它助剂等,涂料质量的优劣程度与这些材料的选择有着密切的关系。

### 3.1 锌、铝粉及其制备方法

锌、铝粉的品质直接影响到达克罗涂液质量的优劣和涂层防腐性能的好坏<sup>[22]</sup>。早期的研究均采用球状锌粉,后来基本上采用鳞片状锌、铝粉的混合物<sup>[23]</sup>,这是因为:鳞片状锌粉具有优良的屏蔽性能、电接触性能、平行搭接性能和易悬浮的特性,使得采用鳞片状锌达克罗涂料的防腐以及施工性能明显优于传统的球状锌涂料<sup>[24]</sup>。

国外以前制备锌粉,主要采用的是冷轧微小锌片法<sup>[25]</sup>。国内对制备优质鳞片状锌粉的研究很多,一般采用湿法研磨和低温压制法<sup>[22]</sup>。陈岁元等<sup>[26]</sup>采用湿式球磨和辊轧法技术制备出了微细锌片,在工艺条件一致的前提下,虽然轧制法历时比球磨法长,但是轧制法所制得的微细锌片的形状、圆度和粒径分布更适合涂料的技术要求。宁振立等<sup>[27]</sup>采用干法球磨工艺轧制法将球状锌粉加工成鳞片状锌粉,并添加十八酸甘油酯、铝粉分别作为助磨剂、粘结剂,得到符合涂料技术要求的鳞片状锌粉。目前,世界上较先进的制备超微细锌、铝片的方法是气体保护干式球磨法,而制备鳞片状铝粉的方法有:化学法(即甲酸铵和乙二醇还原法)、物理法(即PVD法)、机械研磨法和可以改变金属粉体性能的机械化学法<sup>[4]</sup>。关于铝粉在涂层中的作用,有文献<sup>[28]</sup>指出是铝的存在抑制了锌的消耗速率,从而减慢了阳极牺牲的速率,但未见到相关的研究。

### 3.2 钝化剂

早期的达克罗涂液中采用铬酐作钝化剂,后来有人<sup>[29]</sup>采用“铬酐+重铬酸钾+钼酸铵(钠)”,由于铬酸盐、钼酸盐的双重钝化,并在烘烧中形成无定形的复合新生盐,使锌、铝、铁处于受控的阳极牺牲保护状态,可进一步改善涂料的耐腐蚀性能。也有人<sup>[30]</sup>采用“重铬酸钠(钾)盐+磷酸二氢钠(钾)盐”作为双重无机粘结剂和钝化剂,目的是用磷酸盐代替部分铬盐,从而降低

涂料中铬盐的用量,使涂料中六价铬的含量低于 2% (质量分数)。还有一些人<sup>[3,31]</sup>研究发现,加入适量硼酸和铬酐的配比液,用其替代单一的铬酐,不仅可以得到性能更好的膜层,还可以降低涂层中六价铬的含量。这是因为硼酸能够和锌、铝反应,生成难溶于水的硼酸锌和硼酸铝沉淀,这些沉淀不仅起到一定的成型剂作用,而且能够改善涂层的外观,有效地提高涂层的结合力。高节明等<sup>[32]</sup>将一种有机酸与无机酸混合,再加入另一无机盐得到混合钝化酸,用其替代铬酸后得到了不含铬的涂层,虽然此涂层的耐盐雾等性能不及达克罗涂层优良,但比电镀锌(镍)层的防腐蚀能力则强得多。目前,出于对环保的考虑,选择合适的粘结剂(比如硅烷或钛酸酯类偶联剂<sup>[33]</sup>)和腐蚀抑制剂替代铬酸盐已成为国内外研究的重点。

### 3.3 表面活性剂

因为金属粉体有较高的活性,易团聚,会影响粉体的质量及性能,需进行分散处理,所以加入表面活性剂作助磨剂。一般使用有机类的表面活性剂,比如高级脂肪酸及其盐类、醇类和酯类<sup>[4]</sup>,但通常采用的则是成膜能力极佳的羟基纤维素作为非离子型的表面活性剂<sup>[30]</sup>。其它用到的还有无机类表面活性剂,如亚硫酸盐废液(如木质磺磺酸)、棕榈油、松油等<sup>[34]</sup>。有人<sup>[35]</sup>通过实验证明,选择复合表面活性剂为助磨剂比使用单一表面活性剂的效果好。

### 3.4 还原剂

无论是有机还原剂,还是无机还原剂,其主要作用都是在烧结过程中使六价铬被还原,将  $\text{CrO}_3$  还原为无定形  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,从而将金属锌、铝粉粘结成致密的保护膜<sup>[36]</sup>。文献<sup>[3,34,36]</sup>中常提及的有机还原剂有甲醛、甲酸、丙烯酸、丁二酸、天冬氨酸、脂肪酸、丙三醇、一缩二丙二醇、乙二醇单甲醚、二乙二醇乙醚、葡萄糖等,无机还原剂有碘化钾、次磷酸钠等。此外,加入的铁粉<sup>[29]</sup>或达克罗处理液中的锌也可视为一种无机还原剂<sup>[10]</sup>。

### 3.5 其它助剂

1) pH 值调节剂。因为达克罗处理液的稳定性与其 pH 值直接相关,所以需要调节涂液的 pH 值。当 pH 值在 3.5~5.0 时,处理液的稳定性和膜层质量是最佳的<sup>[37]</sup>。通常可供选择的调节剂有锂(钙)的氧化物、碳酸盐及其氢氧化物、氧化锌(锆),文献中提及最多的是氧化锌<sup>[38]</sup>。亦可采用氨水或不活泼金属的碳酸盐等<sup>[39]</sup>。

2) 润滑剂。为了改善涂膜的被划伤性和调整摩擦因数,增加涂层的润滑性,有文献<sup>[14]</sup>指出,可加入聚四氟乙烯,其体积仅占涂层的 0.5%~10%。

3) 增稠剂。添加增稠剂的目的是调节涂液的黏

度,调节涂层的流平、流挂性。常用的增稠剂一般为羟甲基纤维素系列、羟乙基纤维素系列、聚丙烯酰胺和黄原胶等<sup>[40]</sup>。

## 4 达克罗涂层的不足之处

达克罗涂层因为具有诸多传统镀锌层无法超越的优越性能,所以在土木建筑、交通运输、家电五金等很多方面得到了广泛应用和迅速发展,尤其是在汽车工业中已经得到了普遍推广及应用。但它亦存在一些不足之处,比如:

1) 颜色种类不多。现今能实现产业化的达克罗涂料只有亚银白色,虽然黑色达克罗也在研发中,但还没有找到较好的技术路线<sup>[41]</sup>。这种单色系远远不能满足实际应用中,像汽车工业、军工行业对黑色、军绿色等多彩色系的需求。

2) 存在进一步环保的问题。传统达克罗技术的后处理液中难免会残留少量的六价和三价铬,这必然会对环境保护产生不利影响<sup>[42]</sup>。

3) 固化温度偏高。达克罗固化温度为 300 °C,这是能耗大、成本高的关键,不符合国家提出的构建资源节约型和环境友好型社会的理念。

4) 表面机械性能不足,不宜进行塑性加工。

5) 导电性能不好,因此不宜用于导电连接的零件,如电器的接地螺栓等<sup>[43]</sup>。

## 5 国内达克罗技术展望

国内的传统达克罗技术还需进一步研究和完善。首先,随着人们环保意识的增强,国外某些与达克罗涂液生产相关的企业很早就着手达克罗涂液无铬化的研究,寻找铬的替代品,研制出了达克罗涂液的更新产品——交美特(无铬达克罗)。交美特保持了达克罗涂液的诸多优越性能,而且它杜绝使用铬酸盐,在表面处理过程中不折不扣地实现了清洁生产,是一种真正意义上的绿色、环保实用技术。因此,无铬达克罗技术在我国也势必成为今后电镀行业中研究的重点<sup>[20]</sup>。其次,国产的鳞片状锌粉与进口锌片在粒径、表面质量和发气量上还存在一定的差距;因此,如何提高国产鳞片状锌粉的质量,是国内达克罗技术研发者们亟需解决的关键问题<sup>[44]</sup>。

### [ 参 考 文 献 ]

[1] 张伟明. 交美特——可望取代达克罗的表面新技术[J].

- 涂料涂装与电镀, 2003(1):16—19.
- [2] 王竹, 王承琪. 代替电镀锌的绿色涂层——达克罗涂层[C]//重庆市电机工程学会 2002 年学术会议论文集. 中国电机工程学会, 2002:350—351. (余不详)
- [3] 于兴文, 李白松, 曾楚南. 锌铬膜工艺的初步研究[J]. 电镀与精饰, 2001, 23(2):5—8.
- [4] 肖合森, 孙海, 蔡晓兰. 锌铬涂层技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [5] 李军. 绿色电镀与清洁生产[J]. 表面技术, 2003, 32(6):11—13.
- [6] Malkin I, Bert E P, Jona D, et al. Coate Metal and Method: US, 3671331[P]. 1972-06-20.
- [7] Mulkin F. A New Coating for Corrosion and Protection of Metals with Zinc Powder Passivated by Chromate: US, 3673731[P]. 1972.
- [8] Mulkin F. Zn-Cr Conversion Coating for Corrosion Protection of Metal Substrate: AU, 313538 [P]. 1973.
- [9] 肖合森. 达克罗处理技术的应用和发展预测[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(2):43—46.
- [10] 于兴文, 曹楚南. 达克罗技术研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(1):1—4.
- [11] 马壮, 黄圣玲, 李智超, 等. 达克罗技术近期研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2008, 11(6):16—21.
- [12] 张砚峰, 张德琪. 达克罗涂覆技术在某型科研产品上的应用[J]. 新技术新工艺, 2008(11):32—33.
- [13] 东建中. 锌铬膜涂覆新工艺简介[J]. 材料保护, 2001, 34(10):55—56.
- [14] 于升学. 达克罗处理技术的现状与发展[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(3):54—57.
- [15] 周丽, 赵春伟, 陈韶欣. 达克罗技术在冷却系统管路防腐中的应用[J]. 新技术新工艺, 2008(12):29—30.
- [16] 吕栋. 达克罗工艺浅析[J]. 电镀与环保, 2003, 23(3):25—27.
- [17] 马志坤, 李一峰, 金鑫. 达克罗——新型防腐技术的特性[J]. 军民两用技术与产品, 2008(7):42—43.
- [18] 杨振波, 杨忠林, 郭万生, 等. 鳞片状富锌涂层耐蚀机理的研究[J]. 中国涂料, 2006, 21(1):19—21.
- [19] 敬留柱. "绿色涂层"达克罗[J]. 电光系统, 2002(3):62—64.
- [20] 程延海, 陈祖坤, 张新关. 达克罗技术的研究进展及展望[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 23(3):6—9.
- [21] 韩树民, 郑炆曾, 于升学, 等. 锌铝铬膜的防腐性能与机理[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3):619—623.
- [22] 张俊敏, 张宏, 文自伟, 等. 达克罗技术的现状与发展方向[J]. 表面技术, 2004, 33(6):11—12.
- [23] 陈玲, 王再德, 李潇. 铝粉的质量分数对达克罗涂层耐蚀性的影响[J]. 电镀与环保, 2007, 27(5):25—27.
- [24] 杨忠林, 郭万生, 宋广成. 鳞片状富锌涂层耐蚀机理的研究[J]. 中国涂料, 2006, 21(1):19—22.
- [25] 周家春, 颜景平. 磨机的冲击粉碎能力分析[J]. 电子工业专用设备, 1998, 27(4):22—25.
- [26] 陈岁元, 刘常升, 李会莉, 等. 球磨和辊轧法制备微细锌片的机理研究[J]. 有色矿冶, 2006, 19(3):37—40.
- [27] 宁振立, 蔡晓兰. 磷片状锌粉的制备工艺研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2004, 29(3):33—35.
- [28] Michel Foures, Dr Frederic Gheno, Peter E White. The Application of Zinc Aluminum Flake Non-Electrolytic Surface Coatings[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1993, 71(1):21—25.
- [29] 黄华清. 非电解性金属防腐涂料: 中国, 01113418. 6[P]. 2001-11-28.
- [30] 刘鸿康, 贺子凯, 王敏, 等. 低铬型锌铬涂料: 中国, 200310110774. 1[P]. 2004-09-15.
- [31] 李宁, 胡会利, 黎德育. 烧结式金属粉末涂料及其制备金属陶瓷防腐涂层的方法: 中国, 200410043910. 4[P]. 2005-03-23.
- [32] 高节明, 朱晓云, 郭忠诚, 等. 达克罗的选料和工艺[J]. 涂料工业, 2008, 38(3):54—60.
- [33] 张建国, 吴伟峰. 无铬达克罗涂液发展及其应用[R]. 常州: 常州达克罗涂覆有限公司, 2005.
- [34] 徐军明, 黄梅莉, 韩树民, 等. 钢铁表面获得锌铬膜的处理工艺[J]. 表面技术, 2000, 29(6):37—40.
- [35] 徐毅. 片状锌粉制备研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004:1—57.
- [36] Lonca M. Dacrotizing——an Effective Protection Against Corrosion [J]. Finishing, 1990, 14(9):35—38.
- [37] 郑淑萍. 达克罗涂料工艺配方研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
- [38] 李宁, 陈玲, 周德瑞, 等. 达克罗技术专利综述[J]. 材料保护, 2000, 33(6):19—21.
- [39] 于兴文, 曹楚南. 锌粉粒度和搅拌对锌铬膜层质量影响的研究[J]. 电镀与环保, 2001, 21(1):32—34.
- [40] 胡会利, 李宁, 韩家军. 达克罗的研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(3):31—33.
- [41] 任清, 刘书强, 连海根, 等. 黑色达克罗工艺技术研究[C]//2008 第十届中国科协年会-科技创新与工业强市论坛暨郑州第十二届涂装技术交流大会论文集. 郑州市涂装协会, 2008:17—21. (余不详)
- [42] 吴宗汉, 罗曼. 达克罗技术的应用及发展方向[J]. 中国涂料, 2008, 23(1):55—57.
- [43] GB/T 18684—2002, 锌铬涂层技术条件[S].
- [44] 段述苍, 余大兵, 张立武, 等. 达克罗表面处理技术的应用[J]. 航天制造技术, 2006(6):10—14.