



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102002697 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 201010525860.9

(22) 申请日 2010.11.01

(71) 申请人 云南滇科涂镀层材料有限公司

地址 650093 云南省昆明市学府路 296 号昆

明理工大学科技园创业大厦 A 栋 8319

号

(72) 发明人 范云鹰

(51) Int. Cl.

C23C 22/36 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

### (54) 发明名称

一种环境友好型镀锌用无铬钝化液及其制备方法

### (57) 摘要

本发明提供一种不含铬、无公害、钝化性能优良、成本低、外观质量好、合格率高的环境友好型镀锌用无铬钝化液及其制备方法。该钝化液组成为硅酸钠 5 ~ 15g/L、磷酸 10 ~ 20ml/L、硼酸 1 ~ 3g/L、氟化钠 1 ~ 2g/L、双氧水 5 ~ 15ml/L、其余为水，钝化液 pH 值为 1.5 ~ 2.5。该钝化液用硅酸盐代替了铬盐作为主要原料，克服了传统铬盐钝化工艺毒性大、不环保的缺点，而且该钝化液不含 Ag、Cu、Pb、Ni 等重金属（离子），完全符合我国电镀废水排放标准和欧盟 RoHS 指令等环保标准，是一种真正意义上的无公害钝化液及制备工艺，可实现镀锌行业的清洁生产，具有极好的应用前景。

1. 一种环境友好型镀锌用无铬钝化液及其制备方法,其特征在于该钝化液由下列组分组成:

|       |             |
|-------|-------------|
| 硅酸钠   | 5 ~ 15g/L   |
| 磷酸    | 10 ~ 20ml/L |
| 硼酸    | 1 ~ 3g/L    |
| 氟化钠   | 1 ~ 2g/L    |
| 双氧水   | 5 ~ 15ml/L  |
| 其余为水。 |             |

2. 如权利要求 1 所述的环境友好型镀锌用无铬钝化液及其制备方法,其特征在于该钝化液通过下列方法配制:

A、根据体积总量用天平按 5 ~ 15g/L 称取所需硅酸钠,倒入盛有 1/5 ~ 1/4 体积总量的水中,充分搅拌至硅酸钠完全溶解,得到硅酸钠水溶液;

B、根据体积总量用移液管或其它可以定量量取溶液的容器按 10 ~ 20ml/L 量取所需磷酸,慢慢加入 A 步骤已配制好的硅酸钠水溶液中,边加入边搅拌,直至混合均匀;

C、根据体积总量用天平分别按 1 ~ 3g/L 称取硼酸和按 1 ~ 2g/L 称取氟化钠,倒入盛有 1/5 ~ 1/4 体积总量的水中,充分搅拌至硼酸和氟化钠完全溶解,然后再倒入 B 步骤已配制好的硅酸钠和磷酸混合水溶液中,边加入边搅拌,直至混合均匀;

D、根据体积总量用移液管或其它可以定量量取溶液的容器按 5 ~ 15ml/L 量取双氧水,加入到 C 步骤已配制好的硅酸钠、磷酸、硼酸、氟化钠混合水溶液中,边加入边搅拌,直至混合均匀;

E、向 D 步骤已配制好的硅酸钠、磷酸、硼酸、氟化钠、双氧水混合水溶液中补加水定容至所需体积,然后以数字酸度计或 pH 值试纸为工具,按常规方法用稀磷酸或氢氧化钠溶液将该混合水溶液的 pH 值调至 1.5 ~ 2.5,并搅拌直至混合均匀。

3. 根据权利要求 1 和 2 所述的环境友好型镀锌用无铬钝化液及其制备方法,其特征在于所述硅酸钠、磷酸、硼酸、氟化钠和双氧水均为市购的化学纯产品,水为自来水或蒸馏水,在配制钝化液的各个步骤中均用玻璃棒或其它耐酸碱的物体对溶液进行搅拌。

## 一种环境友好型镀锌用无铬钝化液及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种环境友好型镀锌用无铬钝化液及其制备方法,主要用于提供一种可对镀锌产品进行表面防腐处理的新型无公害钝化液产品及其制备工艺,属金属材料表面处理技术领域。

### 技术背景

[0002] 腐蚀与防腐关系到经济发展和人民生命安全,表面工程技术是解决机械零部件及材料腐蚀与防护最经济有效的手段和方法。

[0003] 镀锌是提高钢铁零件抗腐蚀能力的有效途径,目前广泛地应用于造船工业、机械工业、航空、建筑等许多领域中。但在潮湿的环境中,尤其在湿热环境中,镀锌及锌铁合金层易发生腐蚀,使镀层表面形成暗灰色或白色疏松的腐蚀产物——白锈;时间长了会出现红锈,从而失去防腐效果。为了提高镀层的耐蚀性,须对镀层进行钝化处理形成表面钝化膜。

[0004] 目前镀锌钝化工艺在生产中所使用的钝化液几乎都含有六价铬或三价铬。由于六价铬毒性高且易致癌,各国政府已严格限制其使用和排放,尤其是在欧盟 RoHS 指令中明确禁止使用任何经含有六价铬钝化液处理的零件和产品;三价铬钝化液尽管比六价铬污染小得多,但是经三价铬钝化的镀锌零部件经过一段时间后仍存在氧化成六价铬的现象,仍没有真正实现清洁环保,所以很多国家和地区也开始限制使用三价铬钝化工艺。

[0005] 因此传统的含铬钝化液产品正面临严峻挑战,而开发和制备符合环保要求的无铬钝化液必然成为今后的发展趋势。目前国内外对于镀锌层无铬钝化液的研究主要有钼酸盐体系、钛盐体系、稀土体系、硅酸盐体系、植酸体系和有机物体系等,但目前还没有一种无铬钝化液可以在生产上完全取代传统含铬钝化液。钼酸盐钝化液可形成多种颜色钝化膜,但是耐蚀性差、效率低、成本高、维护困难,而且钼与铬同族,仍有污染问题。钛盐钝化液可提供较好的耐蚀性,但成本太高,而且成膜效率需要进一步提高。稀土钝化液也可以形成耐蚀性优良的钝化膜,但成膜效率太低,一般要钝化 1~2 天才能达到性能要求,而含铬钝化只需 5~30 秒。植酸和有机物钝化液环保性好,无重金属离子处理问题,但是成膜光亮性和耐腐蚀性较差,成本高,维护困难。硅酸盐钝化液清洁环保,钝化性能优良,成本低,效率高,是最有应用前景的无铬钝化液,但是已有的研究表明,经硅酸盐钝化处理的镀锌产品外观不稳定,经常出现发黄、泛彩等现象,还不能实现规模化生产应用。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是克服现有镀锌钝化技术的不足,提供一种不含铬、无公害、钝化性能优良、成本低、外观质量好、合格率高的环境友好型镀锌用无铬钝化液及其制备方法。

[0007] 本发明的技术方案是:该钝化液以硅酸钠代替传统钝化工艺所使用的铬盐作为主要成膜物质,可与镀锌层表面发生化学反应形成具有保护作用的钝化膜;以磷酸代替传统钝化液最常用的硫酸或硝酸作为主要成膜物质的溶剂和成膜反应所需氢离子的主要提供源,同时还能与镀锌层发生磷化反应,从而提高钝化膜的耐腐蚀性能;在钝化液中加入适量

硼酸,可以对 pH 值起到一定的缓冲作用,从而提高钝化液的稳定性;利用双氧水的氧化性,加快成膜过程,提高钝化效率;在钝化液中加入适量氟化钠,对镀锌层钝化膜起到一定的漂白作用,从而避免钝化膜出现发黄、泛彩等现象,提高镀锌件的外观质量。

[0008] 该钝化液组成为硅酸钠 5 ~ 15g/L、磷酸 10 ~ 20ml/L、硼酸 1 ~ 3g/L、氟化钠 1 ~ 2g/L、双氧水 5 ~ 15ml/L、其余为水,钝化液 pH 值为 1.5 ~ 2.5,其制备工艺流程为:(1) 根据体积总量用天平按 5 ~ 15g/L 称取所需硅酸钠,倒入盛有 1/5 ~ 1/4 体积总量的水中,充分搅拌至硅酸钠完全溶解,得到硅酸钠水溶液;(2) 根据体积总量用移液管或其它可以定量量取溶液的容器按 10 ~ 20ml/L 量取所需磷酸,慢慢加入步骤 1 已配制好的硅酸钠水溶液中,边加入边搅拌,直至混合均匀;(3) 根据体积总量用天平分别按 1 ~ 3g/L 称取硼酸和按 1 ~ 2g/L 称取氟化钠,倒入盛有 1/5 ~ 1/4 体积总量的水中,充分搅拌至硼酸和氟化钠完全溶解,然后再倒入步骤 2 已配制好的硅酸钠和磷酸混合水溶液中,边加入边搅拌,直至混合均匀;(4) 根据体积总量用移液管或其它可以定量量取溶液的容器按 5 ~ 15ml/L 量取双氧水,加入到步骤 3 已配制好的硅酸钠、磷酸、硼酸、氟化钠混合水溶液中,边加入边搅拌,直至混合均匀;(5) 向步骤 4 已配制好的硅酸钠、磷酸、硼酸、氟化钠、双氧水混合水溶液中加水定容至所需体积,然后以数字酸度计或 pH 值试纸为工具,按常规方法用稀磷酸或氢氧化钠溶液将该混合水溶液的 pH 值调至 1.5 ~ 2.5,并搅拌直至混合均匀,即可完成环境友好型镀锌用无铬钝化液的制备。

[0009] 本发明所述硅酸钠、磷酸、硼酸、氟化钠和双氧水均为市购的化学纯产品,水为自来水或蒸馏水,在配制钝化液的各个步骤中均用玻璃棒或其它耐酸碱的物体对溶液进行搅拌。钝化液中各组成物的实际用量可以根据镀锌产品的具体性能要求在给定工艺范围内选择。

[0010] 与现有技术相比,本发明提供的镀锌用无铬钝化液具有多项技术优势:(1) 该钝化液用于镀锌零件的后处理工艺,能够显著提高镀锌产品的耐蚀性,使盐雾试验出白锈时间可达 72 小时以上,达到了传统铬盐钝化的性能水平;(2) 由于在钝化液中使用硅酸盐代替了铬盐作为主要原料,克服了传统铬盐钝化工艺毒性大、不环保的缺点,而且该钝化液不含 Ag、Cu、Pb、Ni 等重金属(离子),完全符合我国电镀废水排放标准和欧盟 RoHS 指令等环保标准,是一种真正意义上的无公害钝化液及制备工艺,可实现镀锌行业的清洁生产;(3) 使用适量的磷酸、硼酸、氟化钠和双氧水作为辅助成膜物质,既提高了钝化性能和效率,又保证镀锌产品钝化后具有优良的外观;(4) 本发明配制该钝化液所用的硅酸钠、磷酸、硼酸、氟化钠、双氧水等各组成物质均为常见、价格低廉的原料,配制过程操作简单,钝化液配制成本低,容易为生产接受;(5) 用本发明对镀锌钢铁零部件进行表面钝化处理时,零件的镀前处理和镀锌过程,以及清洗、出光、钝化、干燥等各个工序的操作条件均和生产中现有工艺一致,无特殊要求,而且零件浸入该钝化液 5 ~ 30 秒即可完成钝化过程,钝化效率高,完全可以取代传统含铬钝化工艺。综上所述,本发明具有极好的应用前景。

## 附图说明

[0011] 附图为本发明所述的环境友好型镀锌用无铬钝化液的制备工艺流程。

## 具体实施方式:

[0012] 下面结合实施例对本发明的实质作进一步说明。

[0013] 实施例 1 :制备 1 升环境友好型镀锌用无铬钝化液,并用于酸性电镀锌钝化处理。

[0014] 1) 按下列配方备料:硅酸钠 5g/L、磷酸 10ml/L、硼酸 1g/L、氟化钠 1g/L、双氧水 5ml/L、其余为水。

[0015] 2) 经下列方法制备硅酸盐钝化液,备用:

[0016] A、用天平称取 5g 分析纯硅酸钠,倒入装有 200 毫升水、总容积超过 1 升的玻璃杯中,用玻璃棒充分搅拌至硅酸钠完全溶解;

[0017] B、用移液管量取 10 毫升分析纯磷酸,慢慢加入 A 步骤已配制好的硅酸钠水溶液中,边加入边用玻璃棒搅拌,直至混合均匀;

[0018] C、用天平分别称取 1g 分析纯硼酸和 1g 分析纯氟化钠,倒入装有 200 毫升水的玻璃杯中,用玻璃棒充分搅拌至硼酸和氟化钠完全溶解,然后再倒入 B 步骤已配制好的硅酸钠和磷酸混合水溶液中,边加入边搅拌,直至混合均匀;

[0019] D、用移液管量取 5 毫升分析纯双氧水,加入到 C 步骤已配制好的硅酸钠、磷酸、硼酸、氟化钠混合水溶液中,边加入边用玻璃棒搅拌,直至混合均匀;

[0020] E、向 D 步骤已配制好的硅酸钠、磷酸、硼酸、氟化钠、双氧水混合水溶液中补加水定容至 1 升,然后以数字酸度计为工具,按常规方法用稀磷酸或氢氧化钠溶液将该混合水溶液的 pH 值调至 1.5 附近,并搅拌直至混合均匀。

[0021] 3) 镀锌件经下列方法得到:将 80mm×40mm×1.5mm 的低碳钢板在进行电镀之前按常规进行除锈、除油、活化等前处理后,放入常规电镀液中进行电镀处理,镀锌处理工艺的镀液组成及操作条件为:ZnCl<sub>2</sub>:50g/L、KCl:200g/L、光亮剂适量、镀液的 pH 值为 6.0,电流密度为 1.0A/dm<sup>2</sup>,温度为室温,电镀时间为 25 分钟,得电镀锌钢板,备用。

[0022] 4) 配制出光液:将分析纯的浓硝酸按 10ml/L 用量与自来水配制成水溶液,备用。

[0023] 5) 将经过步骤 3 得到的电镀锌钢板用自来水清洗干净后浸入步骤 4 配制好的出光液中,室温下停留 5 秒,取出后用自来水清洗干净,再浸入步骤 2 配制好的钝化液中,室温下浸泡 30 秒后,取出,经自来水清洗干净后用吹风机吹干。

[0024] 经本钝化液处理后的镀锌钢板呈现均匀、光亮、银白色外观,经中性盐雾试验,出锈时间可达到 100 小时。

[0025] 实施例 2 :制备 10 升环境友好型镀锌用无铬钝化液,并用于碱性电镀锌钝化处理。

[0026] 1) 按下列配方备料:硅酸钠 10g/L、磷酸 15ml/L、硼酸 2g/L、氟化钠 1.5g/L、双氧水 10ml/L、其余为水。

[0027] 2) 经下列方法制备硅酸盐钝化液,备用:

[0028] A、用天平称取 100g 分析纯硅酸钠,倒入装有 2 升水、总容积超过 10 升的塑料桶中,用木棒充分搅拌至硅酸钠完全溶解;

[0029] B、用量筒量取 150 毫升分析纯磷酸,慢慢加入 A 步骤已配制好的硅酸钠水溶液中,边加入边用木棒搅拌,直至混合均匀;

[0030] C、用天平分别称取 20g 分析纯硼酸和 15g 分析纯氟化钠,倒入装有 2 升水的塑料桶中,用木棒充分搅拌至硼酸和氟化钠完全溶解,然后再倒入 B 步骤已配制好的硅酸钠和磷酸混合水溶液中,边加入边搅拌,直至混合均匀;

[0031] D、用量筒量取 100 毫升分析纯双氧水,加入到 C 步骤已配制好的硅酸钠、磷酸、硼酸、氟化钠混合水溶液中,边加入边用木棒搅拌,直至混合均匀;

[0032] E、向 D 步骤已配制好的硅酸钠、磷酸、硼酸、氟化钠、双氧水混合水溶液中补加水定容至 10 升,然后以数字酸度计为工具,按常规方法用稀磷酸或氢氧化钠溶液将该混合水溶液的 pH 值调至 2.0 附近,并搅拌直至混合均匀。

[0033] 3) 电镀锌钢板经下列方法得到:将 100mm×60mm×2mm 的 Q235 钢板在进行电镀之前按常规进行除锈、除油、活化等前处理后,放入常规电镀液中进行电镀处理,镀锌处理工艺的镀液组成及操作条件为:ZnO:10g/L、NaOH:120g/L、光亮剂适量、镀液的 pH 值为 12,电流密度为 2.0A/dm<sup>2</sup>,温度为室温,电镀时间为 15 分钟,得电镀锌钢板,备用;

[0034] 4) 配制出光液:将分析纯的浓硝酸按 15ml/L 用量与自来水配制成水溶液,备用;

[0035] 5) 将步骤 3 得到的镀锌钢板浸入步骤 4 配制好的出光液中,室温下停留 3 秒,取出后用自来水清洗干净,再放入步骤 2 配制好的钝化液中,室温下浸泡 20 秒,然后取出该钢板,用鼓风干燥箱在 80℃下烘干。

[0036] 经本钝化液处理后的镀锌钢板呈现均匀、光亮、银白色外观,经中性盐雾试验,出锈时间可达到 90 小时。

[0037] 实施例 3:制备 100 升环境友好型镀锌用无铬钝化液,并用于热镀锌钝化处理。

[0038] 1) 按下列配方备料:硅酸钠 15g/L、磷酸 20ml/L、硼酸 3g/L、氟化钠 2g/L、双氧水 15ml/L、其余为水。

[0039] 2) 经下列方法制备硅酸盐钝化液,备用:

[0040] A、用天平称取 1500g 分析纯硅酸钠,倒入装有 20 升水、总容积超过 100 升的塑料桶中,用木棒充分搅拌至硅酸钠完全溶解;

[0041] B、用烧杯量取 2 升分析纯磷酸,慢慢加入 A 步骤已配制好的硅酸钠水溶液中,边加入边用木棒搅拌,直至混合均匀;

[0042] C、用天平分别称取 300g 分析纯硼酸和 200g 分析纯氟化钠,倒入装有 20 升水的塑料桶中,用木棒充分搅拌至硼酸和氟化钠完全溶解,然后再倒入 B 步骤已配制好的硅酸钠和磷酸混合水溶液中,边加入边搅拌,直至混合均匀;

[0043] D、用烧杯量取 1.5 升分析纯双氧水,加入到 C 步骤已配制好的硅酸钠、磷酸、硼酸、氟化钠混合水溶液中,边加入边用木棒搅拌,直至混合均匀;

[0044] E、向 D 步骤已配制好的硅酸钠、磷酸、硼酸、氟化钠、双氧水混合水溶液中补加水定容至 100 升,然后以 pH 值试纸为工具,按常规方法用稀磷酸或氢氧化钠溶液将该混合水溶液的 pH 值调至 2.5 附近,并搅拌直至混合均匀。

[0045] 3) 热镀锌件经下列方法得到:

[0046] 将一体积约为 0.05 立方米的某机器钢机壳按照传统工艺在进行热镀之前进行除锈、除油、助镀等前处理,然后进行热浸镀锌,浸锌温度为 450℃,浸镀时间为 1 分钟,锌层凝固后进行水冷。

[0047] 4) 将步骤 3 得到的热镀锌件浸入步骤 2 制备好的钝化液中,室温下浸泡 5 秒,然后取出,放入鼓风干燥箱在 80℃下烘干。

[0048] 经本钝化液处理后的镀锌机壳呈现均匀、光亮、银白色外观,经中性盐雾试验,出锈时间可达到 80 小时。

