

(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104178757 B

(45)授权公告日 2017.01.18

(21)申请号 201410389381.7

C23C 22/36(2006.01)

(22)申请日 2014.08.08

审查员 赵亚斌

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104178757 A

(43)申请公布日 2014.12.03

(73)专利权人 东北大学

地址 110819 辽宁省沈阳市和平区文化路3
号巷11号

(72)发明人 高波 郝亚杰 胡亮 吕继可
谢赟

(74)专利代理机构 沈阳东大知识产权代理有限
公司 21109

代理人 梁焱 范象瑞

(51)Int.Cl.

C23C 22/34(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种热镀锌钢板无铬复合钝化剂及其制备
和使用方法

(57)摘要

一种热镀锌钢板无铬复合钝化剂，其原料组成为：水性树脂2.20%～2.30%，主盐化合物2.60%～2.65%，有机硅烷0.10%～0.15%，硫酸盐0.07%～0.09%，无机锆盐0.11%～0.13%，无机酸0.09%～0.12%，其余为水。制备和使用方法为：先将有机硅烷溶解在水中，搅拌至完全溶解后加入主盐化合物，溶解后加入无机酸测pH值，之后在搅拌状态下加入硫酸盐和无机锆盐，完全溶解后加入水性树脂，搅拌至水性树脂完全溶解后用氨水将pH值调至3～4，静置待用；使用时，将热镀锌钢板脱脂先用碱性脱脂剂脱脂，然后分别用自来水和去离子水洗，烘干后在热镀锌钢板表面涂覆即可。本钝化剂不含铬，无毒无害；钝化膜膜厚可达8～1.0mg/m²，耐腐蚀性接近六价铬钝化液水平。

B
CN 104178757

CN

1. 一种热镀锌钢板无铬复合钝化剂，其特征在于：原料组成按质量百分比计为：水性树脂2.20%~2.30%，无机络合成膜剂2.60%~2.65%，有机硅烷0.10%~0.15%，硫酸盐或硫酸0.07%~0.09%，锆盐0.11%~0.13%，无机酸或有机酸0.09%~0.12%，其余为水；

所述水性树脂为水性酚醛树脂、水性丙烯酸树脂、水性聚丙烯酸树脂、水性聚氨基树脂、水性环氧树脂、水性聚酯类树脂中的至少一种；水性树脂的分子量为1000~1000000；

所述无机络合成膜剂为氟锆酸(H_2ZrF_6)、氟锆酸钠(Na_2ZrF_6)、氟锆酸钾(K_2ZrF_6)、氟锆酸铵($(NH_4)_2ZrF_6$)、氟钛酸(H_2TiF_6)，氟钛酸钠(Na_2TiF_6)、氟钛酸钾(K_2TiF_6)、氟钛酸铵($(NH_4)_2TiF_6$)中的至少一种；

所述有机硅烷为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、环氧基硅烷、氨基硅烷、巯基硅烷中的至少一种；

所述硫酸盐或硫酸为硫酸锆($Zr(SO_4)_2$)、硫酸钛($Ti(SO_4)_2$)、硫酸锌($ZnSO_4$)、硫酸钾(K_2SO_4)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硫酸铵($(NH_4)_2SO_4$)、硫酸(H_2SO_4)中的至少一种；

所述锆盐为碳酸锆($Zr(CO_3)_2$)、硝酸锆($Zr(NO_3)_4$)、八水合氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)、四水合硫酸锆($Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$)、硅酸锆($Zr(SiO_4)_2$)、乙酸锆($Zr(CH_3COO)_4$)中的至少一种；

所述无机酸或有机酸为硝酸(HN_3)、盐酸(HCl)、醋酸(CH_3COOH)、磷酸(H_3PO_4)、高氯酸($HClO_4$)、氢氟酸(HF)、乳酸中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述热镀锌钢板无铬复合钝化剂，其特征在于：所述水性树脂的分子量为2000~500000。

3. 根据权利要求1所述热镀锌钢板无铬复合钝化剂，其特征在于：

所述水性树脂为水性酚醛树脂；

所述无机络合成膜剂为氟锆酸(H_2ZrF_6)；

所述有机硅烷为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷；

所述硫酸盐为硫酸锆($Zr(SO_4)_2$)；

所述锆盐为八水合氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)；

所述无机酸为硝酸(HN_3)。

4. 根据权利要求1所述热镀锌钢板无铬复合钝化剂的制备方法，其特征在于：

先将有机硅烷溶解在水中，搅拌至完全溶解；然后在搅拌状态下加入无机络合成膜剂；无机络合成膜剂完全溶解后加入无机酸或有机酸；然后测pH值；之后在搅拌状态下加入硫酸盐或硫酸；硫酸盐或硫酸完全溶解后加入锆盐；搅拌至完全溶解，之后在搅拌状态下加入水性树脂，充分搅拌至水性树脂完全溶解；最后用氨水将溶液的pH值调至3~4，静置待用。

5. 根据权利要求4所述方法制备的热镀锌钢板无铬复合钝化剂的使用方法，其特征在于按以下步骤进行：

(1) 热镀锌钢板前处理

先用碱性脱脂剂对热镀锌钢板脱脂，之后用自来水洗，再用去离子水洗，然后烘干待用；

(2) 常温下采用辊涂方式在经过前处理后的热镀锌钢板的表面涂覆钝化剂；

(3) 涂后处理

将表面涂覆钝化剂的热镀锌钢板置于180℃烘箱中烘烤60s，放置12h熟化成膜。

一种热镀锌钢板无铬复合钝化剂及其制备和使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属表面处理,特别是一种用于热镀锌钢板表面防腐处理的含锆盐无铬复合钝化剂及该无铬复合钝化剂的制备和使用方法。

背景技术

[0002] 钢铁是日常生活中应用最广泛、用量最大的金属材料,但钢铁的易腐蚀带来巨大的损失。在金属表面镀锌是一种提高钢板耐腐蚀性能的有效手段。热镀锌钢板已广泛应用在建材、航空、汽车、家电等不同领域,是我国近几年来产量增长最快的钢材品种之一。

[0003] 针对热镀锌钢板,在自然腐蚀条件下,镀锌层阳极型镀层不仅能隔断大气,而且镀锌层本身因系阳极而被优先腐蚀,从而起到防止钢铁被腐蚀的作用,即通过牺牲阳极的阴极保护法来保护钢铁。但是,由于热镀锌层在空气中尤其是潮湿条件下容易被腐蚀形成白斑和灰暗色的腐蚀产物(行业中又称储运湿锈或白锈),不仅使镀层变的灰暗无光,影响外观,还严重降低了热镀锌钢板镀层的抗蚀性。所以必须在钢板热镀锌后进行钝化处理,以进一步提高其耐蚀性能。由于铬酸盐价格低廉,钝化效果较好,且具有自修复功能,用铬酸盐对热镀锌钢板进行钝化处理成为目前国内最为普遍采用的技术。

[0004] 但是,铬酸盐中所含六价铬具有较高的毒性,属致癌物质,其产品及其在生产过程中会对人体和生态环境产生严重危害。因此,铬酸盐的使用和排放受到世界各国环保法规的日益限制。早在2003欧盟正式签署的《关于报废电子电器设备指令》(WEEE)和《关于在电子电器设备中禁止使用某些有害物质指令》(ROHS),就规定从2003年1月1日起禁止在部件和车辆材料中含有六价铬,并于2006年7月1日开始全面强制执行;2006年美国的职业安全和健康管理委员会(OSHA)也发布了限制使用六价铬的规定;我国政府也十分重视六价铬的使用问题,2007年3月1日,有“中国ROHS”之称的《电子信息产品污染控制管理办法》正式实施,此办法明确要求在电子信息产品中限制使用铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯(PBB)、多溴二苯醚(PBDE)等六种有害物质。

[0005] 因此,在不影响钝化效果的前提下寻找代替铬酸盐的无铬钝化成为目前研究的热点。国内外已经研究出多种无铬钝化保护膜,如无机盐类保护膜有钼酸盐钝化膜、硅酸盐钝化膜、稀土盐钝化膜等;有机物类钝化膜有植酸、单宁酸、丙烯酸树脂以及环氧树脂等。这些无铬钝化保护膜可以在某些特殊要求的热镀锌钢板钝化工艺中显现出独特的优势,更重要的是可消除铬酸盐对环境和资源的严重破坏及对人类的危害,从而减少环保治理费用,具有重大的社会效益。

[0006] 目前,无铬钝化的效果已经接近三价铬钝化水平。

[0007] CN101435078A专利文献公开了一种用无铬树脂钛、锆盐及其他无机盐组成的钝化剂处理热镀锌钢板的方法。用该钝化剂处理后的钢板,其耐蚀性,耐碱性以及导电性均有显著提高,但是随着树脂量的增加加工性和耐蚀性降低。

[0008] CN102586768A专利文献公开了一种由无机盐类缓蚀剂、有机酸类金属激活剂及其他助剂组成的有机/无机复合钝化剂。用该钝化剂处理的热镀锌钢板,钝化膜与镀锌层结合

力好、致密、无色透明，抗白锈性能良好，盐雾时间可达240h以上，其缺点是随着盐雾时间的增加，其耐指纹性及耐黑变性变差。

[0009] CN00114178.3专利文献公开了一种无铬钝化剂，由水性丙烯酸树脂与钼酸盐体系共同组成。该钝化液的pH为6~9，钝化液稳定性较好，但耐蚀性不及铬酸盐钝化，无法满足工业要求。

[0010] JP 10-219138A公开了一种由无机填料、硅酸盐或胶体二氧化硅的含水粘结剂溶液组成的金属表面处理剂，用于镀锌或者涂有富锌油漆的铁类基材面涂，其缺点是往往会出现锌层被腐蚀而产生白锈现象。

发明内容

[0011] 本发明的目的是针对上述现有技术存在的缺陷提供一种无毒无害、耐腐蚀性能好的热镀锌钢板无铬复合钝化剂，同时提供该钝化剂的制备和使用方法。

[0012] 为实现上述目的，本发明提供的热镀锌钢板无铬复合钝化剂，其原料组成按质量百分比计为：水性树脂(成膜物质)2.20%~2.30%，无机络合成膜剂2.60%~2.65%，有机硅烷(偶联剂)0.10%~0.15%，硫酸盐或硫酸(0.07%~0.09%)，锆盐0.11%~0.13%，无机酸或有机酸0.09%~0.12%，其余为水。

[0013] 所述水性树脂为水性酚醛树脂、水性丙烯酸树脂、水性聚丙烯酸树脂、水性聚氨基树脂、水性环氧树脂、水性聚酯类树脂中的至少一种；水性树脂的分子量应为1000~1000000，优选为2000~500000(分子量低于1000膜不能充分形成，超过1000000则稳定性下降)；优选水性酚醛树脂(分子量为10000)。

[0014] 所述无机络合成膜剂为氟锆酸(H_2ZrF_6)、氟锆酸钠(Na_2ZrF_6)、氟锆酸钾(K_2ZrF_6)、氟锆酸铵($(NH_4)_2ZrF_6$)、氟钛酸(H_2TiF_6)，氟钛酸钠(Na_2TiF_6)、氟钛酸钾(K_2TiF_6)、氟钛酸铵($(NH_4)_2TiF_6$)中的至少一种；优选氟锆酸(H_2ZrF_6)。

[0015] 所述有机硅烷为 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH560)、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、环氧基硅烷、氨基硅烷、巯基硅烷中的至少一种；优选KH560。

[0016] 所述硫酸盐或硫酸为硫酸锆($Zr(SO_4)_2$)、硫酸钛($Ti(SO_4)_2$)、硫酸锌($ZnSO_4$)、硫酸钾(K_2SO_4)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硫酸铵($(NH_4)_2SO_4$)、硫酸(H_2SO_4)中的至少一种；优选硫酸锆($Zr(SO_4)_2$)。

[0017] 所述锆盐为碳酸锆($Zr(CO_3)_2$)、硝酸锆($Zr(NO_3)_4$)、八水合氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)、四水合硫酸锆($Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$)、硅酸锆($Zr(SiO_4)_2$)、乙酸锆($Zr(CH_3COO)_4$)中的至少一种；优选八水合氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)。

[0018] 所述无机酸或有机酸为硝酸(HN_3)、硫酸(H_2SO_4)、盐酸(HCl)、醋酸(CH_3COOH)、磷酸(H_3PO_4)、高氯酸($HCLO_4$)、氢氟酸(HF)、乳酸中的至少一种；优选硝酸(HN_3)。

[0019] 上述钝化剂的制备方法是：先将有机硅烷溶解在水中，搅拌至完全溶解；然后在搅拌状态下加入无机络合成膜剂；无机络合成膜剂完全溶解后加入无机酸或有机酸；然后测pH值；之后在搅拌状态下加入硫酸盐或硫酸；硫酸盐或硫酸完全溶解后加入锆盐；搅拌至完全溶解，之后在搅拌状态下加入水性树脂，充分搅拌至水性树脂完全溶解；最后用氨水将溶液的pH值调至3~4，静置待用。

- [0020] 按上述方法制备的钝化剂的使用方法是：
- [0021] (1)热镀锌钢板前处理
- [0022] 先用碱性脱脂剂对热镀锌钢板脱脂,之后用自来水洗,再用去离子水洗,然后烘干待用;
- [0023] (2)常温下采用辊涂方式在经过前处理后的热镀锌钢板的表面涂覆钝化剂;
- [0024] (3)涂后处理
- [0025] 将表面涂覆钝化剂的热镀锌钢板置于180℃烘箱中烘烤60s左右,然后放置12h熟化成膜。
- [0026] 与现有技术相比较,本发明的优点是:
- [0027] 1、本发明钝化剂不含铬,无毒无害,绿色环保。
- [0028] 2、用本发明钝化剂处理的热镀锌钢板,钝化膜外观均匀,膜厚可达 $8\sim1.0\text{mg/m}^2$,具有优异的耐腐蚀性能、涂装粘附性能、耐酸性能、耐碱性能和耐黄变性能,可显著提高热镀锌钢板的耐蚀性。经测试,其中性盐雾试验时间可达72h以上,白锈面积<5%,耐溶剂性>3级,耐黄变 $\triangle E<3$,耐酸性 $\triangle E<3$,耐碱性 $\triangle E<3$,层间电阻 $\Omega/\text{cm}\text{ R}<3$,导电性 $<1\text{m}\Omega$,涂装性>95/100,性能接近六价铬钝化液的钝化水平,
- [0029] 3、本发明钝化剂质地均匀,质量稳定,保质期90天以上,符合ROHS要求。
- [0030] 4、本发明钝化液的制造成本较低。

具体实施方式

- [0031] 以下结合实施例对本发明作进一步描述
- [0032] 实施例1
- [0033] 钝化剂的原料组成,以总质量100g计,其中:水性酚醛树脂2.20g,氟锆酸(浓度为46%)2.58g,KH550 0.08g,硫酸锆0.06g,八水合氯化锆0.10g,硝酸(浓度为68%)0.09g,其余为蒸馏水。
- [0034] 钝化剂的制备方法:取蒸馏水80g置于烧杯中,加入KH550,搅拌25min左右至KH550完全水解;在搅拌状态下加入氟锆酸;氟锆酸完全溶解后再加入硝酸;硝酸溶解后测溶液的pH值;在搅拌状态下加入硫酸锆,搅拌10min;待硫酸锆完全溶解后加入八水合氯化锆,搅拌至完全溶解;放置30min后加入水性酚醛树脂,充分搅拌至树脂完全溶解;再加入蒸馏水14.89g,搅拌至溶液均匀后用氨水将溶液的pH值调至3.5左右,静置24h即可使用。
- [0035] 钝化剂的使用方法:将热镀锌钢板先用碱性脱脂剂脱脂;之后用自来水洗;再用去离子水洗;烘干;在常温下采用辊涂方式涂热镀锌钢板;钝化处理后放入180℃烘箱中烘60s,使板面温度达到90℃,取出放置12小时熟化成膜。
- [0036] 经检测,钝化膜厚 8.0mg/m^2 。根据国标GB/T10125-1997中性盐雾试验标准要求,用pH值为6.5~7.2、含有5%氯化钠的溶液进行喷雾,一定时间后观测表面腐蚀情况,盐雾箱的沉降量为 $1.5\sim2.0\text{mL/(h}\cdot\text{cm}^2)$,喷嘴压力为78.5~137.3kPa,湿度大于90%,热镀锌钢板耐盐雾试验达到72h以上。
- [0037] 实施例2
- [0038] 钝化剂的原料组成,以总质量100g计,其中:水性酚醛树脂2.23g,氟锆酸(浓度为46%)2.60g,KH550 0.10g,硫酸锆0.07g,八水合氯化锆0.11g,硝酸(浓度为68%)0.10g,

其余为蒸馏水。

[0039] 钝化剂的制备方法:取蒸馏水80g置于烧杯中,加入KH550,搅拌25min左右至KH550完全水解;在搅拌状态下加入氟锆酸;氟锆酸完全溶解后再加入硝酸;硝酸溶解后测溶液的pH值;在搅拌状态下加入硫酸锆,搅拌10min;待硫酸锆完全溶解后加入八水合氯化锆,搅拌至完全溶解;放置30min后加入水性酚醛树脂,充分搅拌至树脂完全溶解;再加入蒸馏水14.79g,搅拌至溶液均匀,用氨水将溶液的pH调到3.5左右,放置24h即可使用。

[0040] 钝化剂的使用方法:将热镀锌钢板先用碱性脱脂剂脱脂;之后用自来水洗;再用去离子水洗;烘干;在常温下采用辊涂方式涂热镀锌板;钝化处理后放入200℃烘箱中烘60s,使板面温度达到95℃,取出放置12h熟化成膜。

[0041] 经检测,钝化膜厚8.0mg/m²。根据国标GB/T10125-1997中性盐雾试验标准要求,用pH值为6.5~7.2、含有5%氯化钠的溶液进行喷雾,一定时间后观测表面腐蚀情况,盐雾箱的沉降量为1.5~2.0mL/(h·cm²),喷嘴压力为78.5~137.3kPa,湿度大于90%。热镀锌钢板耐盐雾试验达到84h以上。

[0042] 实施例3

[0043] 钝化剂的原料组成,以总质量100g计,其中:水性酚醛树脂2.26g,氟锆酸(浓度为46%)2.62g,KH550 0.12g,硫酸锆0.08g,八水合氯化锆0.12g,硝酸(浓度为68%)0.11g,其余为蒸馏水。

[0044] 钝化剂的制备方法:取蒸馏水80g置于烧杯中,加入KH550,搅拌25min左右至KH550完全水解;在搅拌状态下加入氟锆酸;氟锆酸完全溶解后再加入硝酸;硝酸溶解后测溶液的pH值;在搅拌状态下加入硫酸锆,搅拌10min;待硫酸锆完全溶解后加入八水合氯化锆,搅拌至完全溶解;放置30min后加入水性酚醛树脂,充分搅拌至树脂完全溶解;再加入蒸馏水14.69g,搅拌至溶液均匀,用氨水将溶液的pH值调至3.5左右,放置24h即可使用。

[0045] 钝化剂的使用方法:将热镀锌钢板先用碱性脱脂剂脱脂;之后用自来水洗;再用去离子水洗;烘干;在常温下采用辊涂方式涂热镀锌板;钝化处理后放入220℃烘箱中烘60s,使板面温度达到100℃,取出放置12h熟化成膜。

[0046] 经检测,钝化膜厚为8.5mg/m²。根据国标GB/T10125-1997中性盐雾试验标准要求,用pH值为6.5~7.2、含有5%氯化钠的溶液进行喷雾,一定时间后观测表面腐蚀情况,盐雾箱的沉降量为1.5~2.0mL/(h·cm²),喷嘴压力为78.5~137.3kPa,湿度大于90%。热镀锌钢板耐盐雾试验达到96h以上。

[0047] 实施例4

[0048] 钝化剂的原料组成,以总质量100g计,其中:水性酚醛树脂2.29g,氟锆酸(浓度为46%)2.64g,KH550 0.14g,硫酸锆0.09g,八水合氯化锆0.13g,硝酸(浓度为68%)0.12g,其余为蒸馏水。

[0049] 钝化剂的制备方法:取蒸馏水80g置于烧杯中,加入KH550,搅拌25min左右至KH550完全水解;在搅拌状态下加入氟锆酸;氟锆酸完全溶解后再加入硝酸;硝酸溶解后测溶液的pH值;在搅拌状态下加入硫酸锆,搅拌10min;待硫酸锆完全溶解后加入八水合氯化锆,搅拌至完全溶解;放置30min后加入水性酚醛树脂,充分搅拌至树脂完全溶解;再加入蒸馏水14.59g,搅拌至溶液均匀,用氨水将溶液的pH值调至3.5左右,放置24h即可使用。

[0050] 钝化剂的使用方法:将热镀锌钢板先用碱性脱脂剂脱脂;之后用自来水洗;再用去

离子水洗；烘干；在常温下采用辊涂方式涂热镀锌板；钝化处理后放入200℃烘箱中烘60s，使板面温度达到95℃，取出放置12h熟化成膜。

[0051] 经检测，钝化膜厚为 8.7mg/m^2 。根据国标GB/T10125-1997中性盐雾试验标准要求，用pH值为6.5~7.2、含有5%氯化钠的溶液进行喷雾，一定时间后观测表面腐蚀情况，盐雾箱的沉降量为 $1.5\sim2.0\text{mL}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ ，喷嘴压力为 $78.5\sim137.3\text{kPa}$ ，湿度大于90%。热镀锌钢板耐盐雾试验达到96h以上。

[0052] 实施例5

[0053] 钝化剂的原料组成，以总质量100g计，其中：水性酚醛树脂2.32g，氟锆酸（浓度为46%）2.66g，KH550 0.16g，硫酸锆0.10g，八水合氧氯化锆0.14g，硝酸（浓度为68%）0.13g，其余为蒸馏水。

[0054] 钝化剂的制备方法：取蒸馏水80g置于烧杯中，加入KH550，搅拌25min左右至KH550完全水解；在搅拌状态下加入氟锆酸；氟锆酸完全溶解后再加入硝酸；硝酸溶解后测溶液的pH值；在搅拌状态下加入硫酸锆，搅拌10min；待硫酸锆完全溶解后加入八水合氧氯化锆，搅拌至完全溶解；放置30min后加入水性酚醛树脂，充分搅拌至树脂完全溶解；再加入蒸馏水14.49g，搅拌至溶液均匀，用氨水将溶液的pH值调至3.5左右，放置24h即可使用。

[0055] 钝化剂的使用方法：将热镀锌钢板先用碱性脱脂剂脱脂，之后用自来水洗，再用去离子水洗，烘干使用。在常温下采用辊涂方式涂热镀锌板，钝化处理后放入180℃烘箱中烘60s，使板面温度达到90℃，取出放置12h熟化成膜。

[0056] 经检测，钝化膜厚为 9.0mg/m^2 。根据国标GB/T10125-1997中性盐雾试验标准要求，用pH值为6.5~7.2、含有5%氯化钠的溶液进行喷雾，一定时间后观测表面腐蚀情况，盐雾箱的沉降量为 $1.5\sim2.0\text{mL}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ ，喷嘴压力为 $78.5\sim137.3\text{kPa}$ ，湿度大于90%。热镀锌钢板耐盐雾试验达到84h以上。

[0057] 对比实施例1—5可见，实施例2—4热镀锌钢板耐盐雾试验相对较好，实施例1和5热镀锌钢板耐盐雾试验相对较差，实施例1和5的原料含量成分超出限定范围。