



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101899658 A

(43) 申请公布日 2010.12.01

(21) 申请号 200910015475.7

(22) 申请日 2009.05.27

(71) 申请人 潍坊学院

地址 261061 山东省潍坊市东风东街 5147 号

(72) 发明人 王宏 曹玉宝

(74) 专利代理机构 潍坊鸢都专利事务所 37215

代理人 王家昭

(51) Int. Cl.

C23C 22/33 (2006.01)

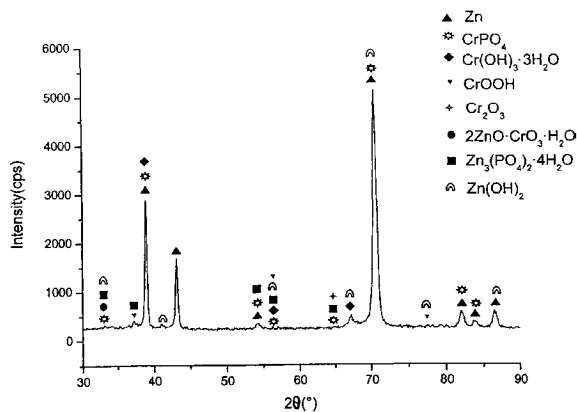
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

镀锌墨绿色钝化液及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种镀锌墨绿色钝化液的组分及其制备方法。其组分的主要成分是铬酐、磷酸、硝酸、硫酸、冰醋酸和硝酸银，其制备方法是在钝化槽内预先注入适量去离子水，依次加入一定量的铬酐、磷酸、硝酸、硫酸、冰醋酸和硝酸银，然后向钝化槽中补加去离子水至预定液面，搅拌均匀。本发明对镀锌工件形成的钝化膜外观典雅、油亮，光度柔和，绿色调中带有黑色，犹如涂漆层，与军绿色钝化膜和黑色钝化膜截然不同，且钝化膜的附着力好，表面有很强的憎水性，耐腐蚀性好。



1. 一种镀锌墨绿色钝化液,其特征是每升溶液的组分为:

铬酐	20-25 (g/L) ;
磷酸 / (d = 1.7)	10-11 (ml/L) ;
硝酸 / (d = 1.4)	2-2.5 (ml/L) ;
硫酸 / (d = 1.84)	2-2.5 (ml/L) ;
冰醋酸	4-5 (ml/L) ;
硝酸银	0.007-0.008 (g/L) ;

余量为去离子水。

2. 如权利要求1所述的镀锌墨绿色钝化液,其特征是冰醋酸的量根据溶液的pH值进行调整,使溶液的pH值不高于1.5。

3. 一种镀锌墨绿色钝化液的制备方法,其特征是采取以下步骤:

a、在钝化槽内预先注入适量去离子水,然后依次加入一定量的铬酐、磷酸、硝酸、硫酸、冰醋酸和硝酸银;

b、向钝化槽中补加去离子水至预定液面,搅拌均匀。

4. 如权利要求3所述的镀锌墨绿色钝化液的制备方法,其特征是a步骤中加入铬酐后充分搅拌,使其充分溶解后再加入其他组分。

5. 如权利要求3或4所述的镀锌墨绿色钝化液的制备方法,其特征是a步骤中所加入的硝酸银应先用去离子水使其溶解后再加入到钝化槽中。

6. 如权利要求3所述的镀锌墨绿色钝化液的制备方法,其特征是b步骤完成后用pH试纸测定溶液的pH值,并用冰醋酸调整使溶液的pH值不高于1.5。

7. 如权利要求3所述的镀锌墨绿色钝化液的制备方法,其特征是按配制1升溶液的量计,a步骤中在钝化槽内预先注入的去离子水的量为400-600ml。

8. 如权利要求3所述的镀锌墨绿色钝化液的制备方法,其特征是按配制1升溶液的量计,a步骤中加入的各组分的量为:

铬酐	20-25 (g/L) ;
磷酸 / (d = 1.7)	10-11 (ml/L) ;
硝酸 / (d = 1.4)	2-2.5 (ml/L) ;
硫酸 / (d = 1.84)	2-2.5 (ml/L) ;
冰醋酸	4-5 (ml/L) ;
硝酸银	0.007-0.008 (g/L) ;

余量为去离子水。

## 镀锌墨绿色钝化液及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电镀技术领域,具体地说,是一种镀锌墨绿色钝化液及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 由于钢铁基体容易生锈,工业上通常通过电镀锌来加以保护,也就是以锌的牺牲来保护钢铁基体。但锌是一种化学性质很活泼的金属,工件镀锌后如不进行后处理,镀层很快就会变暗,并相继出现白色腐蚀物。为了避免这种现象的发生,往往是采用钝化液来对工件的镀锌层进行钝化处理,使镀锌层表面形成一层钝化膜,以提高其耐腐蚀性。钝化膜形成后,不但可以大大提高镀锌层的耐腐蚀性,而且镀锌层的外观也变得丰富多彩。根据钝化液的不同,镀锌层的外观可以呈现彩虹色,也可呈现白色、蓝白色、军绿色、黑色、金黄色等。目前尚未见到有镀锌墨绿色钝化液及其制备方法的报道。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种镀锌墨绿色钝化液及其制备方法。

[0004] 为实现上述目的,本发明镀锌墨绿色钝化液技术方案的特征是每升溶液的组分为:

[0005] 铬酐 20-25 (g/L);

[0006] 磷酸 / (d = 1.7) 10-11 (ml/L);

[0007] 硝酸 / (d = 1.4) 2-2.5 (ml/L);

[0008] 硫酸 / (d = 1.84) 2-2.5 (ml/L);

[0009] 冰醋酸 4-5 (ml/L);

[0010] 硝酸银 0.007-0.008 (g/L);

[0011] 余量为去离子水。

[0012] 冰醋酸的量应根据溶液的 pH 值进行调整,使溶液的 pH 值不高于 1.5。

[0013] 本发明镀锌墨绿色钝化液制备方法的特征是采取以下步骤:

[0014] a、在钝化槽内预先注入适量去离子水,然后按上述组分的量依次加入铬酐、磷酸、硝酸、硫酸、冰醋酸和硝酸银;

[0015] b、向钝化槽中补加去离子水至预定液面,搅拌均匀。

[0016] 本发明 a 步骤中应先加入铬酐后充分搅拌,使其充分溶解后再加入其他组分。所加入的硝酸银应先用去离子水使其溶解后再加入到钝化槽中。按配制 1 升溶液的量计,a 步骤中在钝化槽内预先注入的去离子水的量为 400-600ml。b 步骤完成后用 pH 试纸测定溶液的 pH 值,并用冰醋酸调整使溶液的 pH 值不高于 1.5。

[0017] 使用本发明镀锌墨绿色钝化液对镀锌工件进行钝化时,形成的镀锌墨绿色钝化膜是由两价锌、三价铬、六价铬的碱式铬酸盐水合物胶体组成,并在膜的框架结构中还含有黑色粒子及磷酸盐,以保持膜的墨绿色外观。

[0018] 所形成的钝化膜中的两价锌离子来源于电镀锌层。当锌层进入钝化液时,在金属

与钝化液的界面层内,由于酸的存在及铬酐的氧化作用,使金属锌溶解。在此界面层膜内,pH 值迅速提高,同时发生六价铬还原为三价铬,三价铬在碱性膜中形成膜的胶体骨架,此时溶液的酸度不可太高,否则此胶体膜将被氢离子所溶解,故必须严格控制 pH 值在 1 ~ 1.5 的范围内,在膜层中形成 pH 梯度,使溶液一侧膜的溶解和锌表面一侧膜的形成达成平衡,此时黑色金属粒子同时扩散到钝化膜中。

[0019] 本发明具有以下有益效果:

[0020] 1、使用本发明钝化液对镀锌工件进行钝化,所形成的钝化膜的效果好。镀锌工件使用本发明钝化液钝化后,形成的钝化膜外观典雅、油亮,光度柔和,绿色调中带有黑色,犹如涂漆层,与军绿色钝化膜和黑色钝化膜截然不同,且钝化膜的附着力好,表面有很强的憎水性,耐腐蚀性和附着力好。按照 GB9791-2003 规定的实验方法进行附着力试验,使用本发明钝化液所形成的钝化膜,能经受用无粒软橡皮擦手工往复擦拭 90 次不露底。按 GB/T6458-86 规定的试验方法进行耐腐蚀性试验,使用本发明钝化液所形成的钝化膜,经中性盐雾试验,400 小时不出现白色腐蚀物。

[0021] 2、本发明钝化液具有较好的社会效益。目前的电镀工艺中,酸性氯化钾镀锌工艺是为数不多的绿色环保工艺之一,而本发明钝化液特别适合与该镀锌工艺配伍使用。试验表明,本发明钝化液对采用酸性氯化钾镀锌工艺的工件进行钝化时,可以显示出其独特的优势,其形成的钝化膜不但耐腐蚀性强,且色彩鲜艳,光泽度好。

[0022] 3、本发明墨绿色钝化液的制备工艺简单,原料易得,设计合理,便于实施。

#### 附图说明

[0023] 图 1 是墨绿色钝化试样的 XRD 谱图。

#### 具体实施方式

[0024] 实施例 1、本实施例每升钝化液的组分为:

[0025] 铬酐 20 (g/L);

[0026] 磷酸 / (d = 1.7) 11 (ml/L);

[0027] 硝酸 / (d = 1.4) 2.5 (ml/L);

[0028] 硫酸 / (d = 1.84) 2.5 (ml/L);

[0029] 冰醋酸 4-5 (ml/L);

[0030] 硝酸银 0.008 (g/L);

[0031] 余量为去离子水。

[0032] 本实施例按照制备 2000L 钝化液的量计,其制备方法如下:

[0033] a、在容积为 3m<sup>3</sup> 的钝化槽内预先注入 1000L 去离子水,然后按上述组分比例加入所需量的铬酐,充分搅拌使其溶解,然后依次加入所需量的磷酸、硝酸、硫酸、冰醋酸和硝酸银,其中硝酸银应预先放入烧杯中用去离子水溶解后再加入到钝化槽中;

[0034] b、向钝化槽中补加去离子水,使液体的体积达到 2000L,搅拌均匀;

[0035] c、用 pH 试纸测定溶液的 pH 值,若高于 1.5,则用冰醋酸调整至不高于 1.5。

[0036] 用本实施例制得的镀锌墨绿色钝化液对镀锌工件进行钝化,经测试得知其附着力和耐腐蚀性能均大大高于国标要求。采用英国牛津公司的 INCAx-sight 能谱仪 (EDS) 对墨

绿色钝化膜的表面进行分析,测得墨绿色钝化膜表面元素分布情况见下表:

[0037]

元素	O	P	S	Cr	Zn	Fe
wt%	35.73	4.42	2.24	8.35	48.06	1.21
at%	66.41	4025	2.07	4.78	21.86	0.64

[0038] 采用日本理学电机株式会社生产的型号为 D/max-rB 的 X 射线衍射仪,在测试条件为铜靶 (Cu-K $\alpha$ )、管压 40kV、管流 100mA、扫描速度 6° /min、扫描范围 30° ~ 90° 的条件下,分析钝化层的相组成,得到墨绿色钝化试样的 XRD 谱图如图 1 所示。图中用不同符号标注出所含的物质, XRD 分析结果表明,除了 Zn 晶体 (镀锌层) 以外,还出现了其它物质,它们分别是 CrPO<sub>4</sub>、Cr(OH)<sub>3</sub>、CrOOH、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Zn(OH)<sub>2</sub>、2ZnO · CrO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 和 Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O。

[0039] 实施例 2、本实施例每升钝化液的组分为:

- [0040] 铬酐 25 (g/L);
- [0041] 磷酸 / (d = 1.7) 10 (ml/L);
- [0042] 硝酸 / (d = 1.4) 2 (ml/L);
- [0043] 硫酸 / (d = 1.84) 2 (ml/L);
- [0044] 冰醋酸 4-5 (ml/L);
- [0045] 硝酸银 0.007 (g/L);
- [0046] 余量为去离子水。

[0047] 本实施例的其他技术特征同实施例 1。

[0048] 实施例 3、本实施例每升钝化液的组分为:

- [0049] 铬酐 23 (g/L);
- [0050] 磷酸 / (d = 1.7) 10 (ml/L);
- [0051] 硝酸 / (d = 1.4) 2.2 (ml/L);
- [0052] 硫酸 / (d = 1.84) 2.3 (ml/L);
- [0053] 冰醋酸 4-5 (ml/L);
- [0054] 硝酸银 0.008 (g/L);
- [0055] 余量为去离子水。

[0056] 本实施例的其他技术特征同实施例 1。

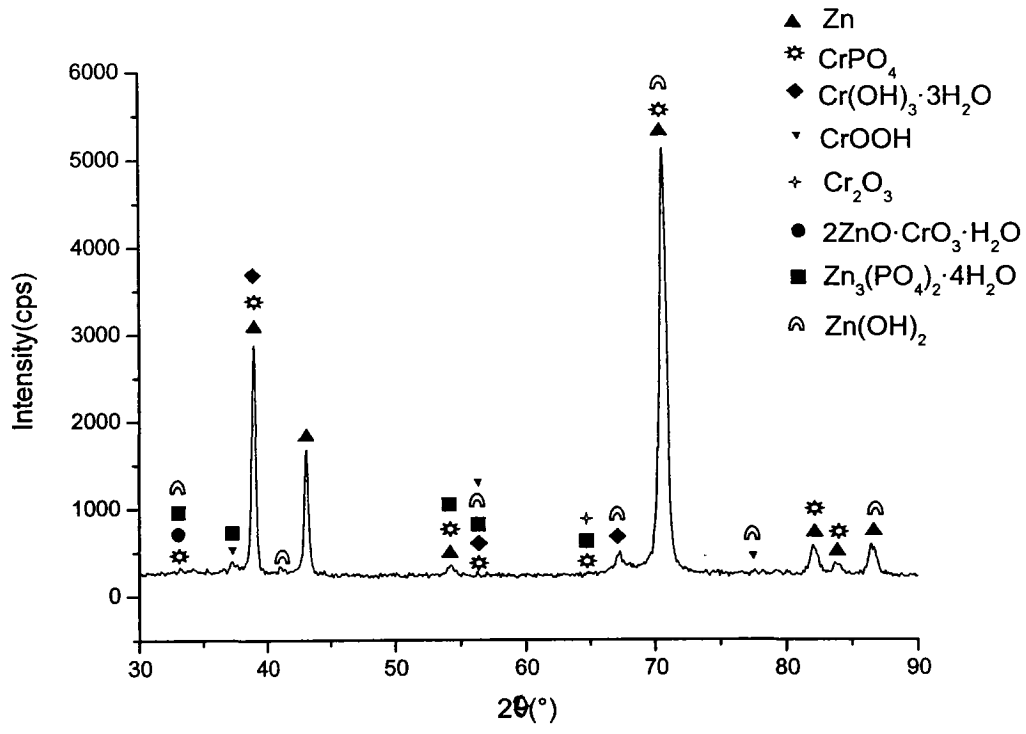


图 1