



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106756955 A

(43)申请公布日 2017.05.31

---

(21)申请号 201611112374.8

(22)申请日 2016.12.07

(71)申请人 济南德锡科技有限公司

地址 250101 山东省济南市高新区新泺大街2008号银荷大厦D座7层

(72)发明人 史晓峰 魏建 王鲁艳 韦春银

(74)专利代理机构 北京一格知识产权代理事务所(普通合伙) 11316

代理人 滑春生 赵永伟

(51)Int.Cl.

C23C 22/48(2006.01)

---

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液及其制备方法

(57)摘要

本发明所述一种高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液，其原料组成及含量分别为：三价铬盐：100-350g/L、钴盐：50-250 g/L、络合剂：50-200g/L、氧化剂50-200g/L、pH调整剂：10-120g/L，溶剂为水。本发明采用国际最先进的三价铬，不含六价铬，属新一代环保型产品；本发明工艺操作简单、易于操作控制、稳定性好、钝化膜蓝色均匀鲜亮、成膜致密牢固，具有极高的耐腐蚀和抗碰撞能力，同时钝化液具有较长的使用寿命。

1. 一种高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液，其特征在于其原料组成及含量分别为：三价铬盐：100—350g/L、钴盐：50—250 g/L、络合剂：50—200g/L、氧化剂50—200g/L、pH调整剂：10—120g/L，溶剂为水。

2. 根据权利要求1所述的一种高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液，其特征在于：所述的三价铬盐是硫酸铬、碱式硫酸铬、碳酸铬、乙酸铬、甲酸铬、氢氧化铬、硝酸铬和氯化铬中的一种或多种混合组成。

3. 根据权利要求1所述的一种高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液，其特征在于：所述的钴盐是醋酸钴、硝酸钴、硫酸钴和氯化钴中的一种或多种混合组成。

4. 根据权利要求1所述的一种高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液，其特征在于：所述的络合剂是苹果酸、酒石酸、柠檬酸、甘氨酸、5-磺基水杨酸、草酸、乙二酸、丙二酸、己二酸、甲酸、乙酸、氢氟酸和氟化氢铵中的一种或多种混合组成。

5. 根据权利要求1所述的一种高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液，其特征在于：所述的氧化剂是过氧化氢、过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾和硝酸盐中的一种或多种组成。

6. 根据权利要求1所述的一种高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液，其特征在于：所述的pH调整剂是氢氧化钠、氢氧化钾和氨水中的一种或多种混合组成。

7. 一种用于制备权利要求1所述高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液的方法，其特征在于，主要包括以下步骤：

首先在一定的酸碱度环境下，在溶剂水中加入铬盐，然后在温度60—90℃的条件下，缓慢加入络合剂，加完后在80—120℃下搅拌反应2小时，反应后冷却至室温，加入氧化剂和钴盐，最后加入pH调整剂，搅拌均匀。

## 一种高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉属于金属表面处理与防护技术领域,确切地说是一种高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着工业技术的发展,对材料表面的性能提出了越来越高的要求。锌镍合金作为一种防护性镀层,具有低氢脆性、良好的可焊性和机械加工性等优良特性,被广泛的应用到汽车、摩托车、日用五金等工业领域。然而自然状态下,锌镍合金难以抵御常见腐蚀的危害,严重影响了产品的性能。为了提高锌镍合金的质量和使用寿命,通常对其进行表面钝化处理,其中铬酸盐钝化处理是推迟其出现白色腐蚀产物的一种常用方法。传统的铬酸盐钝化均采用六价铬钝化工艺,然而六价铬是有毒且致癌的物质,不仅对环境有严重的污染,而且直接危害操作钝化生产的工人的健康。

[0003] 基于对生态环境和健康的保护,欧盟RoHS法案已明文规定电子电器中六价铬的含量不能超过1000ppm。很多国家也明确禁止六价铬钝化技术的使用,并积极寻求用三价铬钝化技术来替代六价铬钝化技术。

[0004] 目前锌镍合金三价铬蓝白钝化工艺存在着一些缺陷,如钝化处理后蓝色不均匀,容易泛黄或显紫红色,外观不稳定;钝化液的工作pH值偏低,一般维持在2.5左右,较低的pH值使钝化液的锌铁杂质升高较快,从而降低了钝化液的使用寿命;钝化层耐中性盐雾试验时间不长,如在专利号 CN 103866309A中提到的三价铬蓝白钝化技术,钝化层耐白锈时间在96h左右,钝化过程不易控制等。

### 发明内容

[0005] 本发明提供一种高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液及其制备方法用以解决现有技术中的缺陷。

[0006] 本发明为实现上述目的,通过以下技术方案实现:其原料组成及含量分别为:三价铬盐100-350g/L、钴盐50-250 g/L、络合剂50-200g/L、氧化剂50-200g/L、pH调整剂10-120g/L,溶剂为水。

[0007] 为进一步实现本发明的目的,还可以采用以下技术方案:所述的三价铬盐是硫酸铬、碱式硫酸铬、碳酸铬、乙酸铬、甲酸铬、氢氧化铬、硝酸铬和氯化铬中的一种或多种混合组成。所述的钴盐是醋酸钴、硝酸钴、硫酸钴和氯化钴中的一种或多种混合组成。所述的络合剂是苹果酸、酒石酸、柠檬酸、甘氨酸、5-磺基水杨酸、草酸、乙二酸、丙二酸、己二酸、甲酸、乙酸、氢氟酸和氟化氢铵中的一种或多种混合组成。所述的氧化剂是过氧化氢、过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾和硝酸盐中的一种或多种组成。

[0008] 所述的pH调整剂是氢氧化钠、氢氧化钾和氨水中的一种或多种混合组成。

[0009] 本发明还涉及一种用于制备高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液的方法,其步骤如下:首先在一定的酸碱度环境下,往溶剂水中加入铬盐,然后在温度60-90℃的条件下,缓

慢加入络合剂,加完后在80-120℃下搅拌反应2小时,反应后冷却至室温,加入氧化剂和钴盐,最后加入pH调整剂,搅拌均匀。

[0010] 本发明的优点在于:本发明采用国际最先进的三价铬,不含六价铬,属新一代环保型产品;本发明工艺操作简单、易于操作控制、稳定性好、钝化膜蓝色均匀鲜亮、成膜致密牢固,具有极高的耐腐蚀和抗碰撞能力,同时,本工艺钝化液工作pH值范围在3.5-4.5,使得锌、铁等杂质增长缓慢,钝化液的寿命长。

## 具体实施方式

[0011] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0012] 本发明所述一种高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液,其原料组成及含量分别为:三价铬盐100-350g/L、钴盐50-250 g/L、络合剂50-200g/L、氧化剂50-200g/L、pH调整剂10-120g/L,溶剂为水。本发明采用国际最先进的三价铬,不含六价铬,属新一代环保型产品;本发明工艺操作简单、易于操作控制、稳定性好、钝化膜蓝色均匀鲜亮、成膜致密牢固,具有极高的的耐腐蚀和抗碰撞能力。

[0013] 所述的三价铬盐是硫酸铬、碱式硫酸铬、碳酸铬、乙酸铬、甲酸铬、氢氧化铬、硝酸铬和氯化铬中的一种或多种混合组成。本发明中优选三价铬盐在锌镍三价铬蓝白钝化浓缩液中的含量为150-300g/L。

[0014] 所述的钴盐是醋酸钴、硝酸钴、硫酸钴和氯化钴中的一种或多种混合组成。本发明中优选钴盐在锌镍三价铬蓝白钝化浓缩液中的含量为100-220g/L。

[0015] 所述的络合剂是苹果酸、酒石酸、柠檬酸、甘氨酸、5-磺基水杨酸、草酸、乙二酸、丙二酸、己二酸、甲酸、乙酸、氢氟酸和氟化氢铵中的一种或多种混合组成。本发明中优选络合剂在锌镍三价铬蓝白钝化浓缩液中的含量为80-180g/L。

[0016] 所述的氧化剂是过氧化氢、过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾和硝酸盐中的一种或多种组成。本发明中优选氧化剂在锌镍三价铬蓝白钝化浓缩液中的含量是80-180g/L。

[0017] 所述的pH调整剂是氢氧化钠、氢氧化钾和氨水中的一种或多种混合组成。本发明中优选pH调整剂在锌镍三价铬蓝白钝化浓缩液中的含量是30-100g/L。

[0018] 一种用于制备高耐腐蚀性的三价铬蓝白钝化浓缩液的方法,其步骤如下:首先在一定的酸碱度环境下,在溶剂水中加入铬盐,然后在温度60-90℃的条件下,缓慢加入络合剂,加完后在80-120℃下搅拌反应2小时,反应后冷却至室温,加入氧化剂和钴盐,最后加入pH调整剂,搅拌均匀。

[0019] 在应用本发明的三价铬蓝白钝化浓缩液对锌镍合金工件进行钝化时,所述锌镍合金的镀层镍含量在8-15%;钝化浓缩液的浓度范围为50-100mL/L,钝化液的pH值范围为3.5-4.5,优选的pH值为4.0;钝化液的温度范围为15-35℃,优选的温度为25℃;搅拌时采用弱的鼓风或根据工件摇动需要极弱的搅拌;钝化时间为40-120s,优选为60s。钝化后空停时间为10-40s,优选为20s。

[0020] 实施例1:

硫酸铬	200	g/L
硫酸钴	120	g/L
丙二酸	80	g/L
甲酸	20	g/L
过氧化氢	100	g/L
氢氧化钠	45	g/L
其余为水		

应用本实施例的三价铬蓝白钝化液，锌镍合金的镍含量为12%，所述钝化浓缩液的浓度为70m1/L，所述钝化液的pH为3.7，钝化温度为25℃，钝化时间为70s，空停20s，获得均匀鲜亮的蓝色钝化膜。

[0021] 实施例2：

硝酸铬	210	g/L
硝酸钴	150	g/L
草酸	100	g/L
甲酸	10	g/L
硝酸钠	110	g/L
氢氧化钾	60	g/L
其余为水		

应用本实施例的三价铬蓝白钝化液，锌镍合金的镍含量为15%，所述钝化浓缩液的浓度为70m1/L，所述的钝化液的pH为4.0，钝化温度为25℃，钝化时间为40s，空停10s，获得均匀的蓝色钝化膜。

[0022] 本发明的技术方案并不限制于本发明所述的实施例的范围内。本发明未详尽描述的技术内容均为公知技术。