



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102395707 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 28

(21) 申请号 200980141217. 1

(22) 申请日 2009. 09. 17

(30) 优先权数据

102008051883. 2 2008. 10. 16 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 04. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/DE2009/075049 2009. 09. 17

(87) PCT申请的公布数据

WO2010/043220 DE 2010. 04. 22

(71) 申请人 纳米 X 有限公司

地址 德国萨尔布吕肯

(72) 发明人 S·泽佩尔 S·格迪克 C·布赖尔

C·塔驰

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

*G23C 26/00* (2006. 01)

*G23C 20/00* (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

在金属表面上形成可变形防腐蚀层的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种在金属表面上形成可变形防腐蚀层的方法以及该方法的用途。为了提供一种经济而且应用范围较广的金属阴极防腐蚀方法，本发明提出一种在金属表面上形成可变形防腐蚀层的方法，由以下工艺步骤组成：a) 将 5 ~ 95 重量%的金属镁、锌、铝或钛微粒或者含有这些金属中的至少一种的混合物或合金以颜料、粉末、糊剂（薄片）或颗粒形式与 5 ~ 95 重量%的至少一种金属化合物掺混，其中金属微粒与金属化合物之间的反应导致形成表面改性的金属微粒；b) 将产生的表面改性的金属微粒涂覆到金属表面上；c) 使由表面改性的金属微粒形成的层在室温与 500℃之间的温度下硬化。在本发明的范围内表明，本发明所述的涂层可以变形，并且按照本发明所述方法经过涂层处理的金属基材是可变形、可涂漆、可焊接、可涂层、可染色且可反射热量的。

1. 在金属表面上形成可变形防腐蚀层的方法,由以下工艺步骤组成:
  - a) 将 5 ~ 95 重量%的金属镁、锌、铝或钛微粒或者含有这些金属中的至少一种的混合物或合金以颜料、粉末、糊剂(薄片)或颗粒形式与 5 ~ 95 重量%的至少一种金属化合物掺混,其中所述金属微粒与金属化合物之间的反应导致形成表面改性的金属微粒;
  - b) 将产生的表面改性的金属微粒涂覆到金属表面上;
  - c) 使由表面改性的金属微粒形成的层在室温与 500℃之间的温度下硬化。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,将涂层剂以 2 ~ 25  $\mu\text{m}$  的层厚、优选以 2 ~ 15  $\mu\text{m}$  的层厚且特别优选以 2 ~ 10  $\mu\text{m}$  的层厚施涂。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,以颜料、粉末、糊剂(薄片)或者颗粒形式使用 10 ~ 80 重量%、特别优选 25 ~ 75 重量%、尤其特别优选 40 ~ 60 重量%的金属镁、锌、铝或钛微粒。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,使用 20 ~ 90 重量%、特别优选 25 ~ 75 重量%、尤其特别优选 40 ~ 60 重量%的金属化合物。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,存在单个粒子尺寸为 100nm ~ 100  $\mu\text{m}$ 、尤其优选 1  $\mu\text{m}$  ~ 30  $\mu\text{m}$  的微粒、颜料、粉末、糊剂(薄片)或颗粒。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述金属化合物是金属醇盐、金属盐或者金属醇盐和 / 或金属盐的混合物。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述金属醇盐选自:钛醇盐,尤其是丁醇钛、丙醇钛或异丙醇钛,锆醇盐,铝醇盐和锡醇盐。
8. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述金属盐选自:铁、锰、镁、硅、钴、铜、镍、铬、锌、锡、铝、铅、钛、钒、钼、钨、银的碳酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、亚磷酸盐、磷酸盐、膦酸盐、氢氧化物、氧化物、硼酸盐、氯化物、氯酸盐、醋酸盐、甲酸盐、柠檬酸盐、草酸盐、琥珀酸盐、乳酸盐、油酸盐和硬脂酸盐或者它们的混合物。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,将所述金属化合物溶解于溶剂中,其中所述溶剂优选含有水、醇、质子或非质子溶剂或者由它们组成,并且其中所述溶剂特别优选为甲苯、丁基乙二醇、二甲苯或者异丙醇或者含有甲苯、丁基乙二醇、二甲苯或者异丙醇。
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 a) 中加入 0 ~ 20 重量%的润滑剂,尤其是氮化硼(BN)、二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )、二硫化钨( $\text{WS}_2$ )、聚四氟乙烯微粒(PTFE)或硅酮、蜡、油或皂;疏水或疏油添加剂或者亲水添加剂;石墨;有机磷化合物;炭黑;抗沉淀剂,如气相二氧化硅;染色剂,尤其是无机颜料,如铁氧化物( $\text{FeO}_x$ )。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 a) 中加入 0 ~ 30 重量%的其它金属微粒,该金属微粒由铁、铜、锡、铬、镍、不锈钢或它们的混合物构成。
12. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 a) 中加入 0 ~ 30 重量%、优选 2 ~ 20 重量%、特别优选 5 ~ 10 重量%的氨基硅烷、封闭型磷酸酯、路易斯酸、路易斯碱、酸或碱作为交联催化剂。
13. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 b) 中将产生的表面改性的金属微粒涂覆到金属表面上,以湿化学方式,尤其是在水乳液中通过喷涂、浸涂、流涂、滚涂、辊涂、刷涂、印刷、甩涂、刮涂;通过真空蒸镀,以无电流方式、以电镀方式或以粉末形式进行。
14. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述金属表面作为金属、金属合金、卷材

或涂层的金属,尤其由钢、铝、镁、镁-铝、锌、铁、不锈钢、铜、锡、铅、黄铜、青铜、镍、铬、钛、钒、锰或它们的组合构成,以单一构件或者相同或不同的金属复合物的形式存在。

15. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤c)中在室温与500℃、优选在室温与350℃、特别优选在250~350℃之间的温度下在30秒至1天、优选在30秒至1小时、特别优选在30秒至5分钟期间内进行硬化。

16. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在硬化之后以250~约700℃温度进行退火步骤几秒至几小时。

17. 权利要求1~16所述方法的用途,用于在建筑物、公路车辆、飞机、船舶、潜水器、农用车、工程车辆、航天器和轨道车辆,尤其是机动车和机动车构件、发动机和发动机构件、农业机械、建筑机械、桥梁、吊车、矿井、索道、工业设备、工程设备、电站、灯、电杆、护板、外壳、盖板或保护装置的部件上或者在连接元件,尤其是螺栓上形成可变形的防腐蚀层。

## 在金属表面上形成可变形防腐蚀层的方法

[0001] 本发明涉及一种在金属表面上形成可变形防腐蚀层的方法以及该方法的用途。

[0002] 在现有技术中为了对钢进行主动防腐蚀,由锌构成的覆层是已知的。锌以 415°C 的熔点和 907°C 的沸点而具有最高至约 300°C 的局限的可以使用温度范围。在较高温度下的持续负荷作用下,锌非常迅速地腐蚀并且丧失其防腐蚀作用。

[0003] 锌的另一个局限是具有 -0.76V 标准电位。对于 -0.4V 的铁而言可以起到充分的阴极保护作用。但如果将由钢和由铝构成的构件组装在一起(铝的标准电位 -1.66V),则引起接触腐蚀,铝会被牺牲掉。正是出于该原因,在汽车制造中高成本地将由铝或镁合金构成的零件与由钢和镀锌钢构成的构件分开以防止直接接触。

[0004] 此外,在现有技术中广为人知的还有所谓的锌片状覆层。它们由在基质中的锌颜料(薄片)构成,所述基质含有例如有机粘结剂或硅氧烷,并且可在高于 250°C 的温度下使其热硬化。由不同制造商所提供的体系的区别在于它们或者含有铬 VI 或者不含铬 VI,以及在于次要组分,如不同的钴粘结剂、增韧剂、蜡等。这些锌片状涂层尤其在腐蚀试验(如中性盐喷雾试验)中表现出相对于同样层厚的锌金属覆层显著改善的防腐蚀作用,但是不适于成型工艺,例如冷成型、热成型、弯曲或卷边。

[0005] 上述在持续耐热性以及由钢和铝或者钢和镁构成的复合材料的应用方面的局限性的缺点在这里同样存在。

[0006] 现有技术中也描述了含镁的层,该层通过其低标准电位保护钢免于腐蚀。这些层以电解方式沉积,例如在 EP 1 141 447 B1 所述,并含有最高至 50 重量%的镁。这样的层例如用来在直接接触铝和镁构件时保护铝免于由镁的碱性腐蚀产物造成的侵蚀。但是在该文献中没有说明相对于“传统”基于锌的防腐蚀改善的耐热性。施用在技术上是复杂的,只能用于单个零件,因此无法以较大规模工业实施。此外,在 WO 2005/035835A1 中还描述了涂层在基底上的附着力较差。因此,也不能将这种涂层用于成型工艺,如冷成型或板材热成型。

[0007] 一般来说,本来只有使用较大份额的其它合金成分(例如含有最多 50% 镁的铝)才能制备抗环境影响的含镁涂层,因为纯镁层自身强烈倾向于腐蚀直至发生点状腐蚀,例如在中性盐喷雾试验过程中一天之后就已受到强烈侵蚀。

[0008] 由此,本发明的任务在于提供一种经济的、具有较宽应用领域的金属阴极防腐蚀方法。

[0009] 根据本发明该任务通过在金属表面上形成可变形的防腐蚀层的方法得到解决,该方法由以下工艺步骤组成:

[0010] a) 将 5 ~ 95 重量%的金属镁、锌、铝或钛微粒或者含有这些金属中的至少一种的混合物或合金以颜料、粉末、糊剂(薄片)或颗粒形式与 5 ~ 95 重量%的至少一种金属化合物掺混,其中所述金属微粒与金属化合物之间的反应导致形成表面改性的金属微粒;

[0011] b) 将产生的表面改性的金属微粒涂覆到金属表面上;

[0012] c) 使由表面改性的金属微粒形成的层在室温与 500°C 之间的温度下硬化。

[0013] 在本发明范围内已经表明,与传统的片状涂层相反,本发明所述的涂层可以变形。

同样发现,按照本发明所述方法涂覆的金属基材是可变形、可涂漆、可焊接、可涂层、可染色且可反射热量的。而且令人惊奇地表明,即使在锌 / 铝上用二氧化钛涂层也表现出对钢和铝复合物的阴极防腐蚀。

[0014] 镁颜料相较于锌颜料的一个显著优点就在于熔点和沸点明显较高,纯镁的熔点和沸点为 650 以及 1,107°C。由这些特性参数就已经得出镁相对于锌 (415 以及 907°C) 具有更高的可能的使用温度。镁以 -2.36V 的氧化还原对  $Mg/Mg^{2+}$  标准电位而是一种非常贱的元素,因此可将其在钢的腐蚀防护中用作牺牲阳极。在使用镁或者镁 / 铝作为金属颜料时,根据本发明所述产生的层适合在 -50 ~ 650°C、优选在室温与 600°C 之间、特别优选在室温与 500°C 之间的温度下使用。同样也可以在直至 1,200°C,例如用于钢 - 实心构件的热成型,优选直至 1,000°C (例如用于钢板的热成型、调质和硬化,或者用于钢 - 实心构件的半热成型) 的温度范围内短时间使用,其中“短时间”指的是少于 20 分钟、优选少于 10 分钟、特别优选少于 7 分钟的时间间隔。

[0015] 令人惊奇地,本发明所述含镁或含锌层表明,通过用薄的、含有导电或半导体成分的层涂覆单个微粒的表面,可以有效抑制镁颗粒或者锌颗粒的腐蚀倾向,而不会抑制自身非常贱的镁或锌的主动防腐蚀作用。通过金属化合物对金属微粒进行“原位”钝化,由此与传统的、可室温硬化的锌涂层相反抑制了白锈的形成。

[0016] 在使用镁作为颜料的情况下,本发明的层即使在最高至 600°C 的温度下持续使用之后还能显现出主动阴极防腐蚀作用,这例如可由此表明,在经过多天的热处理之后,随后可以给相应的层造成贯穿到基体金属 (标准钢) 的损伤 (划痕),而不会接下来在经过 200 小时的根据 DIN EN ISO 9227 (DIN 50021) 的中性盐喷雾试验中的腐蚀负荷下在损伤处或在表面上出现红锈。即使在短时间内加热到直至 1,000°C 的温度 10 分钟之后,本发明的涂层的主动防腐蚀作用仍然如此良好,以至于经过 100 小时盐雾试验之后不会出现红锈。这样的短时间高温负荷例如在对钢进行成型、硬化、锻造和调质时可能出现。

[0017] 在本发明的范围内的是,涂层剂以 2 ~ 25  $\mu m$  的层厚、优选以 2 ~ 15  $\mu m$  的层厚且特别优选以 2 ~ 10  $\mu m$  的层厚施涂。

[0018] 在本发明的范围内表明,比现有技术明显低得多的层厚足以实现非常好的防腐蚀作用。

[0019] 根据本发明设计,10 ~ 80 重量%、特别优选 25 ~ 75 重量%、尤其特别优选 40 ~ 60 重量%的金属镁、锌、铝或钛微粒以颜料、粉末、糊剂 (薄片) 或者颗粒形式使用。

[0020] 在本发明范围内的是,使用 20 ~ 90 重量%、特别优选 25 ~ 75 重量%、尤其特别优选为 40 ~ 60 重量%的金属化合物。

[0021] 优选所述微粒、颜料、粉末、糊剂 (薄片) 或颗粒以 100nm ~ 100  $\mu m$ 、尤其优选为 1  $\mu m$  ~ 30  $\mu m$  的粒度的存在。

[0022] 本发明的一种优选的实施方式在于,所述金属化合物是金属醇盐、金属盐或者金属醇盐和 / 或金属盐的混合物。

[0023] 在这方面,优选所述金属醇盐选自:钛醇盐,尤其是丁醇钛、丙醇钛或异丙醇钛,锆醇盐,铝醇盐和锡醇盐。

[0024] 属于本发明的是,所述的金属盐选自:铁、锰、镁、硅、钴、铜、镍、铬、锌、锡、铝、锆、钛、钒、钼、钨、银的碳酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、亚磷酸盐、磷酸盐、磷酸

盐、氢氧化物、氧化物、硼酸盐、氯化物、氯酸盐、醋酸盐、甲酸盐、柠檬酸盐、草酸盐、琥珀酸盐、乳酸盐、油酸盐和硬脂酸盐或者它们的混合物。

[0025] 本发明的一种实施方式在于,将所述金属化合物溶解于一种溶剂之中,其中所述溶剂优选含有水、醇、质子或非质子溶剂或者由它们组成,并且其中所述溶剂特别优选含有甲苯、丁基乙二醇、二甲苯或异丙醇。

[0026] 在本发明的范围内的是,在步骤 a) 中加入 0 ~ 20 重量%的润滑剂,尤其是氮化硼 (BN)、二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ )、二硫化钨 ( $\text{WoS}_2$ )、聚四氟乙烯微粒 (PTFE) 或硅酮、蜡、油或皂;疏水或疏油添加剂或者亲水添加剂;石墨;有机磷化合物;炭黑;抗沉淀剂,如气相二氧化硅;染色剂,尤其是无机颜料,如铁氧化物 ( $\text{FeO}_x$ )。

[0027] 此外,根据本发明,在步骤 a) 中加入 0 ~ 30 重量%的其它金属微粒,该金属微粒由铁、铜、锡、铬、镍、不锈钢或它们的混合物构成。

[0028] 属于本发明的是,在步骤 a) 中加入 0 ~ 30 重量%、优选 2 ~ 20 重量%、特别优选 5 ~ 10 重量%的氨基硅烷、封闭型磷酸酯、路易斯酸、路易斯碱、酸或碱作为交联催化剂。

[0029] 在本发明的范围内的是,在步骤 b) 中将产生的表面改性的金属微粒涂覆到金属表面上,以湿化学方式,尤其是通过喷涂、浸涂、流涂、滚涂、辊涂、刷涂、印刷、甩涂、刮涂,在水乳液中;通过真空蒸镀,以无电流方式、以电镀方式或以粉末形式进行。

[0030] 有利的是,所述金属表面作为金属、金属合金、卷材或涂层的金属,尤其由钢、铝、镁、镁-铝、锌、铁、不锈钢、铜、锡、铅、黄铜、青铜、镍、铬、钛、钒、锰或它们的组合构成,以单一构件或者相同或不同的金属复合物的形式存在。

[0031] 按照本发明所述,在步骤 c) 中在室温与 500°C、优选在室温与 350°C、特别优选在 250 ~ 350°C 之间的温度下在 30 秒至 1 天、优选在 30 秒至 1 小时、特别优选在 30 秒至 5 分钟期间内进行硬化。

[0032] 本发明的一种改进实施方式在于,在硬化之后以 250 ~ 约 700°C 温度进行退火步骤几秒至几小时。

[0033] 最后,也在本发明范围内的是本发明的方法的用途,用于在建筑物、公路车辆、飞机、船舶、潜水器、农用车、工程车辆、航天器和轨道车辆,尤其是机动车和机动车构件、发动机和发动机构件、农业机械、建筑机械、桥梁、吊车、矿井、索道、工业设备、工程设备、电站、灯、电杆、护板、外壳、盖板或保护装置的部件上或者在连接元件,尤其是螺栓上形成可变形的防腐蚀层。

[0034] 同样在本发明的范围内的是,采用本发明的方法形成用于钢或镀锌钢的活性焊接底漆,其也是可焊接的。

[0035] 以下将根据实施例对本发明进行详细解释:

[0036] 实施例 1:

[0037] 预置 100 克细微的薄片状锌粉以及 15 克同样薄片状的铝颜料糊剂,并浇上 100 克丁基乙二醇。将该装料在封闭的容器中静置 24 小时,随后用缓慢运转的搅拌器均化 2 小时。

[0038] 在由干燥氮气构成的气氛下在搅拌的同时将 50 克原锆酸四正丁酯加入该配方之中,利用缓慢运转的搅拌器使其均化 1 小时,随后在回流条件下煮沸 12 小时(原锆酸四丁酯沸点为 117°C)。在此过程中,利用金属有机成分对锌和铝微粒进行表面改性。回流冷却到室温之后,在由干燥氮气构成的气氛下在搅拌的同时加入另外的 100 克原锆酸四正丁

酯,然后继续搅拌 5 小时。

[0039] 在施涂过程中不断搅拌液态涂层材料,以避免固体成分沉淀。

[0040] 使用辊涂装置以 40-50  $\mu\text{m}$  湿膜厚度将涂层材料涂覆到去脂的且净化的钢板两侧上,并在 250°C 下烘焙 5 分钟。

[0041] 在适当的电炉中在 300°C 温度下对经涂层的钢板进行 30 分钟退火。由此在钢表面上产生如此良好的涂层的附着力,以至于能够使该具有涂层的板材成型为构件,而不会发生层的剥落。

[0042] 实施例 2:

[0043] 将 100 克细微的粒度小于 20  $\mu\text{m}$  的镁粉 (Ecka 公司) 分散于 100 克丁基二甘醇乙酸酯之中。在不断搅拌的同时,将 20 克九水合硝酸铬 (III) 在 100 克丁基乙二醇中的溶液缓慢加入到装料中。在此过程中,该装料发热。在此过程中,如此选择加入速度,使得装料的温度不会升高到 50°C 以上。

[0044] 在真空条件下利用旋转蒸发器在 50°C 浴温下馏出丁基乙二醇。

[0045] 回流冷却到室温之后,将 120 克原钛酸四异丙酯加入到该装料之中,然后与改性镁粉一起搅拌,直至存在均匀的漆状分散体。在干燥氮气气氛下将该装料在回流下煮沸 12 小时 (原钛酸四异丙酯的沸点为 232°C,丁基二甘醇乙酸酯的沸点范围 238 ~ 248°C)。

[0046] 回流冷却到室温之后,将 50 克封闭型磷酸酯催化剂加入到该装料中,该磷酸酯催化剂例如可在 Nacure 名称下由 King Industries 公司获得并在 30 分钟期间内均匀拌入。

[0047] 通过加入丁基乙二醇将粘度调节到 20s (4mm DIN 流杯流出时间)。

[0048] 在持续搅拌的浸槽中预置该涂层材料。

[0049] 将由钢和铝构成的、通过焊接装配在一起的构件或板材 (其中两种金属直接接触) 浸没到该槽中,使得涂层材料完全湿润焊缝,并且该涂层材料即使在焊接处在板材之间的空隙中也能渗入直至几毫米的深度。取出经涂层的构件之后,将其转移到热风炉之中,在那里在 250°C 温度下将涂层烘焙 30 分钟。

[0050] 通过涂层获得板材或构件,其得到完全主动 (阴极) 的防腐蚀保护,也就是即使贱金属铝在接触部位也得到防接触腐蚀保护。

[0051] 实施例 3:

[0052] 预置 100 克细微的薄片状锌粉以及 15 克同样薄片状的铝颜料糊剂,然后浇上 100 克丁基乙二醇。将该装料在一个封闭的容器中静置 24 小时,随后用缓慢运转的搅拌器搅拌 2 小时使其均化。

[0053] 在由干燥氮气构成的气氛下在搅拌的同时将 50 克原钛酸四正丁酯加入该装料中,用缓慢运转的搅拌器均化 1 小时,随后在回流条件下煮沸 12 小时。在此过程中,用金属有机成分对锌和铝微粒进行表面改性。回流冷却到室温之后,在干燥氮气气氛下在搅拌的同时加入另外 100 克原钛酸四正丁酯,然后继续搅拌 5 小时。

[0054] 在施涂过程中不断搅拌液态涂层材料,以避免固体成分沉淀。

[0055] 使用辊涂装置以 40-50  $\mu\text{m}$  湿膜厚度将涂层材料涂覆到经去脂且经净化的钢板两侧上,并在 250°C 下烘焙 5 分钟。

[0056] 在适当的电炉中在 300°C 下对经涂层的钢板进行 30 分钟退火。由此产生涂层在钢表面上如此良好的附着力,使得能够使该具有涂层的板材成型为构件,而不会发生涂层剥落。