



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102070928 A

(43) 申请公布日 2011.05.25

(21) 申请号 201110030318.0

(22) 申请日 2011.01.22

(71) 申请人 安徽工业大学

地址 243002 安徽省马鞍山市湖东中路 59
号

(72) 发明人 张千峰 陈均 叶鹏飞 胡丰
裴立宅

(74) 专利代理机构 马鞍山市金桥专利代理有限
公司 34111

代理人 周宗如

(51) Int. Cl.

C09D 5/08 (2006.01)

C23C 22/40 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种用于镀锌板的彩涂无铬预处理液

(57) 摘要

本发明公开一种用于镀锌板的彩涂无铬预处理液，属于镀锌板无铬钝化技术领域。该彩涂无铬预处理液的成分及质量百分比为：有机硅烷，8～20%；无机盐，1.2～4%；氧化剂，1～2%；络合剂，0.12～0.24%；溶剂为去离子水，余量；该无铬预处理液的 pH 值为 3～4，通过无机酸进行调节。本发明能在形成无机金属化合物沉淀膜的基础上再形成一层三维网状的致密有机硅烷阻隔层，同时由于有机硅烷的加入，不仅能增加钝化膜与镀锌层的结合力，且能提高钝化层的耐蚀性、耐洗刷性和耐磨性，完全能够满足彩涂工艺的需求。本发明可利用现有的钝化设备及工艺，且不含铬，是一种环保型钝化液。

1. 一种用于镀锌板的彩涂无铬预处理液,其特征在于该无铬预处理液的成分及质量百分比为:有机硅烷,8~20%;无机盐,1.2~4%;氧化剂,1~2%;络合剂,0.12~0.24%;溶剂为去离子水,余量;

所述无铬预处理液的pH值为3~4,通过无机酸进行调节;

所述的有机硅烷为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,按 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷有效含量的重量比(1~4):1配制而成;

所述的无机盐为硝酸铈和钼酸钠,按硝酸铈和钼酸钠有效含量的重量比(1~4):1配制而成;

所述的氧化剂为双氧水;

所述的络合剂为硼酸;

所述的无机酸为硝酸或硫酸。

一种用于镀锌板的彩涂无铬预处理液

技术领域：

[0001] 本发明属于镀锌板无铬钝化技术领域，具体涉及一种用于提高镀锌板耐蚀性和涂装性的无铬预处理液。

背景技术：

[0002] 彩涂钢板具有轻质、美观和良好的防腐蚀性能，又可直接加工，它给建筑业、造船业、车辆制造业、家具、电气等行业提供了一种新型原材料，起到了以钢代木、高效施工、节约能源、防止污染等良好效果。用于彩涂的镀锌板需要进行表面预处理，并通过钝化，在钢板表面形成一层化学钝化膜，以提高涂层与镀锌板间的附着力和镀锌板耐腐蚀能力。传统上质量优良的铬酸钝化液由于对人体具有致癌性，不符合绿色环保的要求，因此无铬预处理液已成为镀锌板表面钝化处理的主要研究方向。

[0003] 无铬钝化处理液的研究早期主要通过无机盐进行钝化，比如钼酸钠、钨酸钠、三价铬、钛盐、铈盐等无机盐。但无机盐形成的是很薄的单分子钝化膜，耐腐蚀性很差。例如单一的钛盐钝化，文献“钢铁表面钛盐化学转化膜研究”（《电镀与涂饰》，2008, 27(1) :24-25）报道：钛盐钝化膜处理后的钢铁耐盐雾时间只有 15 ~ 17h。文献“锌镀层表面铈盐转化膜的电子能谱分析”（《南京化工大学学报》（自然科学版），1997, 19(4) :67-70）中公开：采用 40g/LCeCl₃ · 7H₂O、促进剂 60mL/LH₂O₂、pH = 4.0 的溶液对碱性电镀锌层进行了钝化处理，处理温度 30℃，时间 60s，所获稀土钝化膜呈均匀的金黄色，将该试样与硅酸盐处理和低铬钝化处理的试样一起进行醋酸铅溶液点滴试验及氯化钠溶液浸泡腐蚀试验，对比发现该稀土钝化膜的耐蚀性高于硅酸盐钝化膜，接近低铬白钝化膜。

[0004] 近年来有机化合物钝化膜已成为了研究重点，包括植酸、单宁酸、硅烷偶联剂等。日本专利 (JP Pat., 6256598, 1996) 公开了一种用于合金化镀锌表面处理组合物，处理液主要由植酸组成，可以在金属表面形成一层保护膜，处理后的合金化镀锌板抗蚀性能较好。有机硅烷的结构式简写为 X-R-Si(OCH₃)₃，水解后涂覆在镀锌板表面通过 Si-O-Si 键交联就形成了三维网状结构的致密膜，可以用来保护镀层免受潮湿、酸碱性环境的腐蚀。王雪明等“硅烷偶联剂在防腐涂层金属预处理中的应用研究”，([J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1) :146-150) 中研究发现硅烷偶联剂虽然可以提高涂层的耐腐蚀性和膜的附着力，但是钝化过程中受温度影响较大，钝化温度越高，膜的附着力越好。中国专利 CN 1974842A 公开使用有机硅烷和钼酸盐缓蚀剂复配后的钝化处理液，可以达到与同等条件下铬酸盐的钝化效果，但是在腐蚀较为复杂的环境中，比如中性盐雾实验，其耐腐蚀性效果有待提高。中国专利 CN 101182640A 公开了一种在镀锌钢板表面涂敷一层有机硅烷 γ - 氨丙基三乙氧基硅烷后，用热风吹干钢板后再进入铈盐和镧盐的复合盐中，结果表明，虽然在中性盐雾测试后 63h 才出现白锈，试片对漆膜的附着力为 0 级，但是钝化工艺较为繁琐，使钝化工艺的成本增加，因此不适合推广与工业化生产。

[0005] 综合上述情况，虽然人们对锌层的无铬钝化研究多，提出的方案各不相同，但其钝化膜的耐蚀性与铬酸盐钝化膜耐蚀性相比相差较远。在传统彩涂钢板中，不仅钝化层、而且

底漆层也含铬酸盐。针对目前现状要实现绿色环保、无铬化，可以说彩涂镀锌板的预处理层反而比现有铬酸盐体系中更多地担负耐腐蚀性的作用。

发明内容：

[0006] 本发明针对现有技术存在的以上技术问题，提供一种用于镀锌板的彩涂无铬预处理液，使钝化膜具有良好的耐腐蚀性，并对有机涂料具有优异的附着力，而且工艺简单，并不改变现有设备及工艺条件。

[0007] 本发明提供的一种用于镀锌板的彩涂无铬预处理液的成分及质量百分比为：

[0008] 有机硅烷，8～20%；无机盐，1.2～4%；氧化剂，1～2%；络合剂，0.12～0.24%；溶剂为去离子水，余量。

[0009] 该无铬预处理液的 pH 值为 3～4，通过无机酸进行调节。

[0010] 所述的有机硅烷为 γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，按 γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷有效含量的重量比（1～4）：1 配制而成。

[0011] 所述的无机盐为硝酸铈和钼酸钠，按硝酸铈和钼酸钠有效含量的重量比为（1～4）：1 配制而成。

[0012] 所述的氧化剂为双氧水。

[0013] 所述的络合剂为硼酸。

[0014] 所述的无机酸为硝酸或硫酸。

[0015] 上述的无铬预处理液的制备方法是：将有机硅烷滴加到 pH 值为 3.0～4.0 去离子水中，在 20～30℃ 条件下搅拌 4h；将无机盐、氧化剂和络合剂用去离子水溶解；将上述两种水溶液混合搅拌 1～2h 即获得稳定的无铬预处理液。

[0016] 评价用本发明所处理镀锌板的耐腐蚀性，主要是通过中性盐雾试验来实现，同时辅以电化学的极化曲线法求出的自腐蚀电流等电化学参数进行耐腐蚀性评价。预处理液及钝化膜的其他性能，如稳定性、耐水性、漆膜附着力等也通过试验进行评价。评价结果是通过以下实验内容得到：

[0017] （1）钝化液的稳定性

[0018] 将钝化液置于室温条件下，密闭保存二个月，观察钝化液的状态。

[0019] （2）中性盐雾试验

[0020] 经本发明处理过的镀锌试样，参照 GB/T 10125-1997 采用连续喷雾，在不同的时间段取出，并用软毛刷轻刷试样表面，取出后清水冲洗，观察出现“白锈”的面积，用划格法计算出“白锈”的面积。

[0021] （3）电化学辅助试验

[0022] 本专利采用上海辰华仪器公司生产的型号为 CHI660D 电化学工作站测试本发明处理过的试样在 5% NaCl 溶液中的塔菲尔极化曲线，用软件对数据进行拟合后得出自腐蚀电位（V），极化电阻（ $k\Omega \cdot cm^2$ ）和自腐蚀电流（ A/cm^2 ）等参数。

[0023] （4）涂装附着性

[0024] 将经本发明预处理过的镀锌钢板根据下述条件进行涂装后，进行涂装附着性试验。

[0025] 涂装条件：醇酸树脂涂料（市售），线棒涂布器涂覆，涂膜厚度：10 μm。

[0026] 涂装附着性采用划格试验进行评价。划格实验参照国标 GB/T 9286-1998，利用 QFH 划格刀在钝化膜表面划格后，用软毛刷轻刷试样表面，用 Scotch600 透明胶带，胶带宽 19mm × 32.9mm，将划格部分密封 5 分钟后，1 ~ 2s 内将胶带拉出，观察发现切割处边缘平滑处的脱落面积。

[0027] (5) 钝化膜的耐水性能

[0028] 耐水性试验是采用 100℃ 的开水滴于本发明处理过的镀锌板板面上，待其自然风干后观察其外观的变化。

[0029] 本发明能在形成无机金属化合物沉淀膜的基础上再形成一层三维网状的致密有机硅烷阻隔层。同时由于有机硅烷的加入，不仅能增加钝化膜与镀锌层的结合力，且能提高钝化层的耐蚀性、耐洗刷性和耐磨性，并不会影响表面预处理后有机涂料的涂覆处理，完全能够满足彩涂工艺的需求。本发明预处理工艺稳定可行，可利用现有的钝化设备、钝化工艺。本发明不含任何价态的铬，是一种环保型钝化液，对环境无任何污染，对人体无害。

具体实施方式：

[0030] 将镀锌板表面用脱脂液进行化学除油，自来水冲洗，去离子水漂洗，热风吹干后待预处理。

[0031] 预处理液温度：室温，钝化时间：10s，钝化方式：浸涂、喷涂、辊涂均可，干燥温度：100 ~ 120℃ 烘干。

[0032] 实施例 1：用有效含量为 80g 的有机硅烷、36g 无机盐、20g 氧化剂、2.4g 络合剂及余量的去离子水和无机酸配制成 1 升 pH 值为 3 ~ 4 的钝化液。其中有机硅烷为由 γ - 缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，按有效含量的重量比 4 : 1 配制而成。无机盐为硝酸铈和钼酸钠，按有效含量的重量比为 2 : 1 配制而成，无机酸为硝酸。

[0033] 专利工艺简单，钝化液稳定，耐水性好。钝化过程在室温条件下进行。在 5% NaCl 的水溶液中，经电化学测试后得出自腐蚀电位为 -1.009V，极化电阻为 1.429kΩ · cm² 和自腐蚀电流为 42.84 μA/cm²。中性盐雾实验结果表明经过 72h 后白锈腐蚀面积小于 < 10%。划格试验发现切割处边缘平滑处有脱落痕迹，但是脱落面积小于 5%，说明附着力达到 1 级。

[0034] 实施例 2：用有效含量为 80g 的有机硅烷、24g 无机盐、12g 氧化剂、2.4g 络合剂及余量的去离子水和无机酸配制成 1 升 pH 值为 3.5 的钝化液。其中有机硅烷为由 γ - 缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，按有效含量的重量比 4 : 1 配制而成。无机盐为硝酸铈和钼酸钠，按有效含量的重量比为 2 : 1 配制而成，无机酸为硝酸。

[0035] 专利工艺简单，钝化液稳定，耐水性好。钝化过程在室温条件下进行。在 5% NaCl 的水溶液中，经电化学测试后得出自腐蚀电位为 -1.0327V，极化电阻为 11.418kΩ · cm² 和自腐蚀电流为 4.314 μA/cm²。中性盐雾实验结果表明经过 72h 后白锈腐蚀面积小于 < 5%。划格试验发现切割处边缘平滑处有脱落痕迹，但是脱落面积小于 5%，说明附着力达到 1 级。

[0036] 实施例 3 :用有效含量为 100g 的有机硅烷、24g 无机盐、10g 氧化剂、2.4g 络合剂及余量的去离子水和无机酸配制成 1 升 pH 值为 4 的钝化液。其中有机硅烷为由 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,按有效含量的重量比 3 : 1 配制而成。无机盐为硝酸铈和钼酸钠,按有效含量的重量比为 1 : 1 配制而成,无机酸为硝酸。

[0037] 专利工艺简单,钝化液稳定,耐水性好。钝化过程在室温条件下进行。在 5% NaCl 的水溶液中,经电化学测试后得出自腐蚀电位为 -1.0208V,极化电阻为 $3.975\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和自腐蚀电流为 $12.87\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。中性盐雾实验结果表明经过 72h 后白锈腐蚀面积小于 < 5%。划格试验发现切割处边缘平滑处有脱落痕迹,但是脱落面积小于 5%,说明附着力达到 1 级。

[0038] 实施例 4 :用有效含量为 120g 的有机硅烷、12g 无机盐、10g 氧化剂、1.2g 络合剂及余量的去离子水和无机酸配制成 1 升 pH 值为 3.5 的钝化液。其中有机硅烷为由 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,按有效含量的重量比 1 : 1 配制而成。无机盐为硝酸铈和钼酸钠,按有效含量的重量比为 1 : 1 配制而成,无机酸为硫酸。

[0039] 专利工艺简单,钝化液稳定,耐水性好。钝化过程在室温条件下进行。在 5% NaCl 的水溶液中,经电化学测试后得出自腐蚀电位为 -1.0369V,极化电阻为 $0.735\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和自腐蚀电流为 $73.66\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。中性盐雾实验结果表明经过 72h 后白锈腐蚀面积小于 < 15%。划格试验发现切割处边缘平滑处有脱落痕迹,但是脱落面积小于 5%,说明附着力达到 1 级。

[0040] 实施例 5 :用有效含量为 120g 的有机硅烷、24g 无机盐、12g 氧化剂、2.4g 络合剂及余量的去离子水和无机酸配制成 1 升 pH 值为 3 的钝化液。其中有机硅烷为由 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,按有效含量的重量比 3 : 1 配制而成。无机盐为硝酸铈和钼酸钠,按有效含量的重量比为 4 : 1 配制而成,无机酸为硝酸。

[0041] 专利工艺简单,钝化液稳定,耐水性好。钝化过程在室温条件下进行。在 5% NaCl 的水溶液中,经电化学测试后得出自腐蚀电位为 -0.9651V,极化电阻为 $15.559\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和自腐蚀电流为 $3.069\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。中性盐雾实验结果表明经过 72h 后白锈腐蚀面积小于 < 5%。划格试验发现切割处边缘平滑处有脱落痕迹,但是脱落面积小于 5%,说明附着力达到 1 级。

[0042] 实施例 6 :用有效含量为 150g 的有机硅烷、16g 无机盐、10g 氧化剂、1.6g 络合剂及余量的去离子水和无机酸配制成 1 升 pH 值为 3 的钝化液。其中有机硅烷为由 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,按有效含量的重量比 4 : 1 配制而成。无机盐为硝酸铈和钼酸钠,按有效含量的重量比为 3 : 1 配制而成,无机酸为硝酸。

[0043] 专利工艺简单,钝化液稳定,耐水性好。钝化过程在室温条件下进行。在 5% NaCl 的水溶液中,经电化学测试后得出自腐蚀电位为 -1.0487V,极化电阻为 $12.954\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和自腐蚀电流为 $4.278\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。中性盐雾实验结果表明经过 72h 后白锈腐蚀面积小于 < 5%。划格试验发现切割处边缘平滑处有脱落痕迹,但是脱落面积小于 5%,说明附着力达到 1 级。

[0044] 实施例 7 :用有效含量为 200g 的有机硅烷、12g 无机盐、12g 氧化剂、1. 2g 络合剂及余量的去离子水和无机酸配制 1 升 pH 值为 3.5 的钝化液。其中有机硅烷为由 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,按有效含量的重量比 2 : 1 配制而成。无机盐为硝酸铈和钼酸钠,按有效含量的重量比为 3 : 1 配制而成,无机酸为硫酸。

[0045] 专利工艺简单,钝化液稳定,耐水性好。钝化过程在室温条件下进行。在 5% NaCl 的水溶液中,经电化学测试后得出自腐蚀电位为 -1.0194V,极化电阻为 1.507k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和自腐蚀电流为 35.08 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。中性盐雾实验结果表明经过 72h 后白锈腐蚀面积小于 < 10%。划格试验发现切割处边缘平滑处有脱落痕迹,但是脱落面积小于 5%,说明附着力达到 1 级。