



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118166345 A

(43) 申请公布日 2024. 06. 11

(21) 申请号 202410304222.6

(22) 申请日 2024.03.18

(71) 申请人 山东建筑大学

地址 250101 山东省济南市临港开发区凤
鸣路1000号

(72) 发明人 冯立明 张恒 高晓雨 冯以盛

(74) 专利代理机构 济南智圆行方专利代理事务
所(普通合伙企业) 37231

专利代理师 路则谦

(51) Int. Cl.

G23C 22/46 (2006.01)

G23C 22/78 (2006.01)

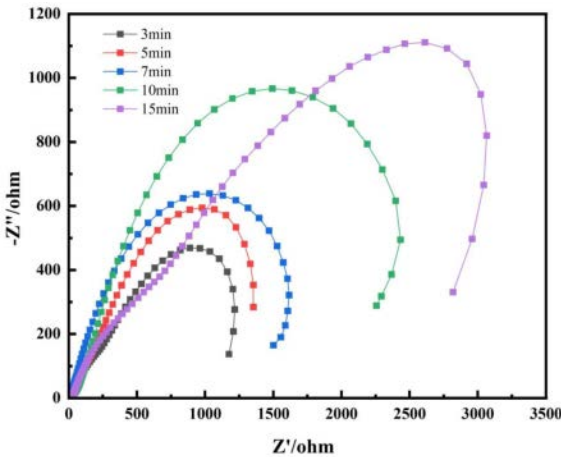
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于钢铁基体的草酸盐体系复合转化膜及其应用方法

(57) 摘要

本发明提供了一种用于钢铁基体的草酸盐体系复合转化膜及其应用方法,属于化学转化膜技术领域。该转化膜的制备原料由草酸、柠檬酸钠、硝酸铈、醋酸锆和助剂组成。其中,草酸的浓度为15-35g/L,柠檬酸钠的浓度为0.04-2.0g/L,硝酸铈的浓度为0.02-1.0g/L,醋酸锆的浓度为0.2-2.0g/L,助剂的浓度为0.01-0.1mg/L。助剂可由苯并咪唑、苯并五氮唑、聚乙二醇中的一种或几种组合而成。该复合转化膜具有良好的防锈效果,可以替代传统的磷化转化膜,实现钢铁基体的绿色防锈。



1. 一种用于钢铁基体的草酸盐体系复合转化膜,其特征在于,所述草酸盐体系复合转化膜的制备原料由如下组分组成:草酸、柠檬酸钠、硝酸铈、醋酸锆和助剂。

2. 根据权利要求1所述的一种用于钢铁基体的草酸盐体系复合转化膜,其特征在于,所述草酸盐体系复合转化膜的制备原料中,所述草酸的浓度为15-35g/L,所述柠檬酸钠的浓度为0.04-2.0g/L,所述硝酸铈的浓度为0.02-1.0g/L,所述醋酸锆的浓度为0.2-2.0g/L,所述助剂的浓度为0.01-0.1mg/L。

3. 根据权利要求2所述的一种用于钢铁基体的草酸盐体系复合转化膜,其特征在于,所述助剂为由苯并咪唑、苯并五氮唑、聚乙二醇中的一种或者几种组合形成的水溶液。

4. 根据权利要求3所述的一种用于钢铁基体的草酸盐体系复合转化膜,其特征在于,所述助剂中,所述苯并咪唑的浓度为0-0.05g/L,所述苯并五氮唑的浓度为0-0.05g/L,所述聚乙二醇的浓度为0-0.10g/L。

5. 一种用于钢铁基体的草酸盐体系复合转化膜工作液的制备方法,其特征在于,每1L所述草酸盐体系复合转化膜工作液的制备方法包括如下步骤:

(1) 称取0.04-2.0g柠檬酸钠,加水100mL,搅拌至溶解,制备得到柠檬酸钠水溶液,再称取0.02-1.0g硝酸铈,加至所述柠檬酸钠水溶液中,搅拌至澄清,制备得到硝酸铈溶液;

(2) 称取0.01-0.1g助剂,加水50mL,搅拌溶解,制备得到助剂溶液;

(3) 称取15-35g草酸,0.2-2.0g醋酸锆,置于容器中,加水500mL,搅拌至溶解;

(4) 加入所述硝酸铈溶液与所述助剂溶液,加水至1L,即得到所述草酸盐体系复合转化膜工作液。

6. 根据权利要求5所述的一种用于钢铁基体的草酸盐体系复合转化膜工作液的制备方法,其特征在于,所述助剂由苯并咪唑、苯并五氮唑、聚乙二醇中的一种或者几种组合形成;

所述助剂中,苯并咪唑的质量为0-0.05g,所述苯并五氮唑的质量为0-0.05g,所述聚乙二醇的质量为0-0.10g。

7. 一种利用草酸盐体系复合转化膜进行钢铁基体防锈的应用方法,其特征在于,所述应用方法包括如下步骤:

(1) 按照权利要求5所述的制备方法制备得到草酸盐体系复合转化膜工作液;

(2) 将钢铁基体进行脱脂处理后,经水水洗,得到脱脂钢铁基体;

(3) 将所述脱脂钢铁基体进行除锈处理后,经水水洗,得到除锈钢铁基体;

(4) 将所述草酸盐体系复合转化膜工作液进行水浴加热;

(5) 将所述脱脂除锈钢铁基体置于加热后的所述草酸盐体系复合转化膜工作液中静置;

(6) 取出钢铁基体,经水水洗后,干燥得到包覆草酸盐体系复合转化膜的钢铁基体。

8. 根据权利要求7所述的一种利用草酸盐体系复合转化膜进行钢铁基体防锈的应用方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述脱脂处理的方式为采用碳酸钠20g/L、OP-10 1-4mL/L的弱碱性溶液浸渍5-10min。

9. 根据权利要求8所述的一种利用草酸盐体系复合转化膜进行钢铁基体防锈的应用方法,其特在于,所述步骤(3)中,所述钢铁基体除锈的方式为抛丸,砂纸打磨,或5-10%稀硫酸常温下浸渍5-10min。

10. 根据权利要求9所述的一种利用草酸盐体系复合转化膜进行钢铁基体防锈的应用

方法,其特在于,所述步骤(4)中,所述水浴加热的温度为35-65℃;
所述步骤(5)中,所述静置的时间为3-25min。

一种用于钢铁基体的草酸盐体系复合转化膜及其应用方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学转化膜技术领域,尤其涉及一种用于钢铁基体的草酸盐体系复合转化膜及其应用方法。

背景技术

[0002] 钢铁基体磷化是广泛采用的转化膜技术,用于防锈、润滑及涂装前打底,效果好,性能稳定,但由于重金属及工作液中高磷的污染,使用受到很大限制。近几年出现了硅烷化与陶化等表面处理技术,具有显著的环保优势,但膜层薄,耐蚀性低,在钢铁基体上使用时基体容易生锈,导致整个涂层体系耐盐雾性能下降,难以大规模推广应用。目前在钢铁基体上还没有真正能够替代磷化的工业化应用技术。

[0003] 草酸本身无毒无害,废水容易采用沉淀法或生化法处理,具有显著的环保优势,但草酸盐转化膜自身膜层薄、孔隙率大、溶解度高,耐蚀性、力学性能不能满足钢铁防锈及涂装前打底使用。因此,如何提高草酸盐转化膜的性能来使其满足钢铁防锈的需求是目前需要解决的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种用于钢铁基体的草酸盐体系复合转化膜及其应用方法,从而可以替代磷化的复合转化膜制备技术,用于钢铁基体防锈及涂装前打底。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供了如下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种用于钢铁基体的草酸盐体系复合转化膜,所述草酸盐体系复合转化膜的制备原料由如下组分组成:草酸、柠檬酸钠、硝酸铈、醋酸锆和助剂。

[0007] 优选地,所述草酸盐体系复合转化膜的制备原料中,所述草酸的浓度为15-35g/L,所述柠檬酸钠的浓度为0.04-2.0g/L,所述硝酸铈的浓度为0.02-1.0g/L,所述醋酸锆的浓度为0.2-2.0g/L,所述助剂的浓度为0.01-0.1mg/L。

[0008] 优选地,所述硝酸铈和柠檬酸钠的质量比为1:2;

[0009] 所述硝酸铈的浓度为0.06g/L,所述醋酸锆的浓度为1.0g/L;

[0010] 优选地,所述助剂为由苯并咪唑、苯并五氮唑、聚乙二醇中的一种或者几种组合形成的水溶液。

[0011] 优选地,所述苯并咪唑的浓度为0-0.05g/L,所述苯并五氮唑的浓度为0-0.05g/L,所述聚乙二醇的浓度为0-0.10g/L。

[0012] 优选地,所述助剂为由苯并咪唑、苯并五氮唑、聚乙二醇共同组成的水溶液;

[0013] 优选地,所述苯并咪唑的浓度为0.05g/L,所述苯并五氮唑的浓度为0.01g/L,所述聚乙二醇的浓度为0.05g/L。

[0014] 其次,本发明提供了一种用于钢铁基体的草酸盐体系复合转化膜工作液的制备方法,每1L所述草酸盐体系复合转化膜工作液的制备方法包括如下步骤:

[0015] (1) 称取0.04-2.0g柠檬酸钠,加水100mL,搅拌至溶解,制备得到柠檬酸钠水溶液,

再称取0.02-1.0g硝酸铈,加至所述柠檬酸钠水溶液中,搅拌至澄清,制备得到硝酸铈溶液;

[0016] (2) 称取0.01-0.1g助剂,加水50mL,搅拌溶解,制备得到助剂溶液;

[0017] (3) 称取15-35g草酸,0.2-2.0g醋酸铅,置于容器中,加水500mL,搅拌至溶解;

[0018] (4) 加入所述硝酸铈溶液与所述助剂溶液,加水至1L,即得到所述草酸盐体系复合转化膜工作液。

[0019] 优选地,所述助剂由苯并咪唑、苯并五氮唑、聚乙二醇中的一种或者几种组合形成;

[0020] 所述助剂中,苯并咪唑的质量为0-0.05g,所述苯并五氮唑的质量为0-0.05g,所述聚乙二醇的质量为0-0.10g。

[0021] 其次,本发明提供了一种利用草酸盐体系复合转化膜进行钢铁基体防锈的应用方法,所述应用方法包括如下步骤:

[0022] (1) 按照权利要求5所述的制备方法制备得到草酸盐体系复合转化膜工作液;

[0023] (2) 将钢铁基体进行除锈处理后,经自来水水洗,得到除锈钢铁基体;

[0024] (3) 将所述除锈钢铁基体进行脱脂处理后,经自来水水洗,得到脱脂钢铁基体;

[0025] (4) 将所述草酸盐体系复合转化膜工作液进行水浴加热;

[0026] (5) 将所述脱脂钢铁基体置于加热后的所述草酸盐体系复合转化膜工作液中静置;

[0027] (6) 取出钢铁基体,经自来水水洗后,干燥得到包覆草酸盐体系复合转化膜的钢铁基体。

[0028] 优选地,所述步骤(2)中,所述脱脂处理的方式为采用碳酸钠20g/L、OP-101-4mL/L的弱碱性溶液浸渍5-10min。

[0029] 优选地,所述步骤(3)中,所述钢铁基体除锈的方式为抛丸,砂纸打磨,或5-10%稀硫酸常温下浸渍5-10min。

[0030] 优选地,所述步骤(4)中,所述水浴加热的温度为35-65℃;

[0031] 所述步骤(5)中,所述静置的时间为3-25min。

[0032] 本发明的有益效果在于:

[0033] 本发明提供了一种利用草酸盐体系所制备的用于钢铁基体的复合转化膜,该转化膜的电化学阻抗达到 $1200-2600\Omega\cdot\text{cm}^2$,膜层厚度在 $3\mu\text{m}-20\mu\text{m}$,物相组成包括草酸铁、稀土盐、铅盐难溶物,微观形貌成四棱柱状,同时,各配方组合相互配合实现了协同的防锈效果,从而本发明所制备的复合转化膜可以有效实现钢铁基体防锈。

附图说明

[0034] 图1为实施例1所得的钢铁基体2的膜层SEM形貌;

[0035] 图2为实施例1浸渍不同时间所得膜层的电化学阻抗值;

[0036] 图3为正交优化试验试片;

[0037] 图4为助剂加入前后膜层的电化学阻抗值对比;

[0038] 其中,红色曲线表示未加入助剂,蓝色曲线表示加入助剂。

具体实施方式

[0039] 下面结合具体实施方式对本发明进行进一步的详细描述,给出的实施例仅为了阐明本发明,而不是为了限制本发明的范围。以下提供的实施例可作为本技术领域普通技术人员进行进一步改进的指南,并不以任何方式构成对本发明的限制。

[0040] 下述实施例中的实验方法,如无特殊说明,均为常规方法,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0041] 实施例1

[0042] (1) 称取0.12g柠檬酸钠,加水100mL,搅拌至溶解,得到柠檬酸钠水溶液,再称取0.06g硝酸铈,加至柠檬酸钠水溶液中,搅拌至澄清,得到硝酸铈溶液;

[0043] (2) 称0.05g苯并咪唑,0.01g苯并五氮唑,0.05g聚乙二醇置于容器中,加入500mL,搅拌至溶解,得到助剂溶液;

[0044] (3) 称取20g草酸,1.0g醋酸铅置于容器中,加水500mL,搅拌至溶解;

[0045] (4) 加入硝酸铈溶液和助剂溶液,加水至1L,得到所述草酸盐体系复合转化膜工作液1;

[0046] (5) 将钢铁基体采用碳酸钠20g/L、OP-10 1-4mL/L的弱碱性溶液浸渍5min进行脱脂处理后,经自来水水洗,得到脱脂钢铁基体;

[0047] (6) 将脱脂钢铁基体用砂纸打磨除锈处理后,经自来水水洗,得到除锈钢铁基体;

[0048] (7) 将所述草酸盐体系复合转化膜工作液1水浴加热至50℃;

[0049] (8) 将所述脱脂钢铁基体置于加热后的所述草酸盐体系复合转化膜工作液1中静置3,5,7,10,15min;

[0050] (9) 取出钢铁基体,经自来水水洗后,干燥得到包覆草酸盐体系复合转化膜的钢铁基体1-5。

[0051] 所得钢铁基体1-5的膜层厚度约为5-15 μm ,电化学阻抗在1200-2600 $\Omega\cdot\text{cm}$,钢铁基体2膜层的SEM形貌如图1,不同浸渍处理时间膜层的电化学阻抗图谱如图2所示。

[0052] 实施例2

[0053] (1) 称取0.04g柠檬酸钠,加水100mL,搅拌至溶解,再称取0.02g硝酸铈,加至柠檬酸钠水溶液中,搅拌至澄清,得到硝酸铈溶液;

[0054] (2) 称0.01g苯并咪唑,0.03g聚乙二醇置于容器中,加入500mL,搅拌至溶解,得到助剂溶液;

[0055] (3) 称取25g草酸,0.1g醋酸铅置于容器中,加水500mL,搅拌至溶解;

[0056] (4) 加入硝酸铈溶液和助剂溶液,加水至1L,得到所述草酸盐体系复合转化膜工作液2;

[0057] (5) 将钢铁基体采用碳酸钠20g/L、OP-10 1-4mL/L的弱碱性溶液浸渍5min进行脱脂处理后,经自来水水洗,得到脱脂钢铁基体;

[0058] (6) 将脱脂钢铁基体用5%硫酸活化除锈10min,经自来水水洗,得到除锈钢铁基体;

[0059] (7) 将所述草酸盐体系复合转化膜工作液2水浴加热至55℃;

[0060] (8) 将所述脱脂钢铁基体置于加热后的所述草酸盐体系复合转化膜工作液2中静

置15min;

[0061] (9) 取出钢铁基体,经自来水水洗后,干燥得到包覆草酸盐体系复合转化膜的钢铁基体6。

[0062] 所得钢铁基体6的膜层厚度约为15 μm ,电化学阻抗达到2000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

[0063] 实施例3

[0064] (1) 称取2.00g柠檬酸钠,加水100mL,搅拌至溶解,再称取1.00g硝酸铈,加至柠檬酸钠水溶液中,搅拌至澄清,得到硝酸铈溶液;

[0065] (2) 称0.05g苯并咪唑,0.05g苯并五氮唑,0.01g聚乙二醇置于容器中,加入500mL,搅拌至溶解,得到助剂溶液;

[0066] (3) 称取30g草酸,1g醋酸铅置于容器中,加水500mL,搅拌至溶解;

[0067] (4) 加入硝酸铈溶液和助剂溶液,加水至1L,得到所述草酸盐体系复合转化膜工作液3;

[0068] (5) 将锈钢铁基体采用碳酸钠20g/L、OP-10 1-4mL/L的弱碱性溶液浸渍5min进行脱脂处理后,经自来水水洗,得到脱脂钢铁基体;

[0069] (6) 将钢铁基体用5%硫酸活化除锈10min,经自来水水洗,得到除锈钢铁基体;

[0070] (7) 将所述草酸盐体系复合转化膜工作液3水浴加热至55 $^{\circ}\text{C}$;

[0071] (8) 将所述脱脂钢铁基体置于加热后的所述草酸盐体系复合转化膜工作液3中静置5min;

[0072] (9) 取出钢铁基体,经自来水水洗后,干燥得到包覆草酸盐体系复合转化膜的钢铁基体7。

[0073] 所得钢铁基体7的膜层厚度约为8 μm ,电化学阻抗达到1500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

[0074] 实施例4

[0075] 本实施例检测了不同铈盐用量对膜层耐蚀性影响

[0076] 硝酸铈的添加量和所得到的结果如表1所示,配方中除柠檬酸钠添加量随硝酸铈而变化,其余成分的添加量同实施例1,静置处理时间为15min。

[0077] 表1硝酸铈(硝酸铈:柠檬酸钠=1:2)浓度对转化膜硫酸铜点滴实验结果的影响

序号/组	硝 酸 铈 含 量	硫酸铜点滴开始腐蚀	硫酸铜点滴完全腐	
	(g/L)	t ₁ /s	蚀 t ₂ /s	
[0078]	1	0.00	1.00	21.10
	2	0.01	2.01	31.02
	3	0.02	6.12	50.13
	4	0.04	8.11	55.21
	5	0.06	11.00	69.22
	6	0.08	13.11	63.05
	7	1.00	10.02	44.13

[0079] 从表1中可以看出,硝酸铈加入后膜层耐蚀性显著提高,浓度在0.02g/L后,随溶液

中浓度增加,膜层耐蚀性整体呈现出增加趋势,但浓度过大时,膜层增厚困难,所以本发明硝酸铈的添加量控制在0.02-1.0g/L。

[0080] 实施例5

[0081] 本实施例检测了不同铅盐用量对膜层耐蚀性影响

[0082] 醋酸铅的添加量和所得到的结果如表2所示,配方中其余成分同实施例1,静置处理时间为15min。

[0083] 表2不同醋酸铅浓度的对转化膜硫酸铜点滴实验结果的影响

序 号 / 醋酸铅(g/L)	组	硫酸铜点滴开始腐蚀 t_1/s	硫酸铜点滴完全腐蚀 t_2/s
1	0.0	3.6	32.21
2	0.2	4.12	41.00
[0084] 3	0.8	5.78	43.98
4	1.0	7.68	52.01
5	1.5	7.10	39.20
6	2.0	7.00	38.00
7	2.5	5.20	32.12

[0085] 从表2可以看出,适量加入醋酸铅可以提高膜层的耐蚀性,但是当醋酸铅的添加量超过2.0g时,膜层的耐蚀性会出现下降,因此本发明醋酸铅的添加量控制在0.2-2.0g/L。

[0086] 实施例6

[0087] 本发明进行了助剂的三因素三水平正交优化试验,因素水平如表3所示,得到的实验数据如表4所示,具体的试样如图3所示。

[0088] 表3因素水平表

	A 聚乙二醇 /(g/L)	B 苯并咪唑 (g/L)	C 苯并五氮唑(g/L)
[0089]	1	0.02	0.01
	2	0.05	0.03
	3	0.1	0.05

[0090] 表4正交优化实验结果

实验号	A 聚乙二醇	B 苯并咪唑	C 苯并五氮唑	硫酸铜点滴时间/s
[0091] 1	1	1	1	47.26
2	1	2	2	46.23
3	1	3	3	66
4	2	1	2	53

	5	2	2	3	71
	6	2	3	1	66.94
	7	3	1	3	56.34
	8	3	2	1	45.24
	9	3	3	2	38.04
[0092]	K1	159.490	156.600	159.440	
	K2	190.940	162.470	137.270	
	K3	139.620	170.980	193.340	
	k1	53.163	52.200	53.147	
	k2	63.647	54.157	45.757	
	k3	46.540	56.993	64.447	
	R	17.107	4.793	18.69	C>A>B

[0093] 从表4可以看出,三种助剂具有较好的协同作用,其中苯并五氮唑的影响最大,其次是聚乙二醇,再次是苯并咪唑。

[0094] 实施例7

[0095] 本实施例检测了是否加入助剂对于膜层耐蚀性的影响

[0096] 配方添加量同实施例1,加热的温度为50℃,得到的结果如图4所示。

[0097] 从图4中可以看出,助剂的加入极大的提高了膜层的阻抗值,说明助剂的加入对于膜层耐蚀性具有显著的影响。

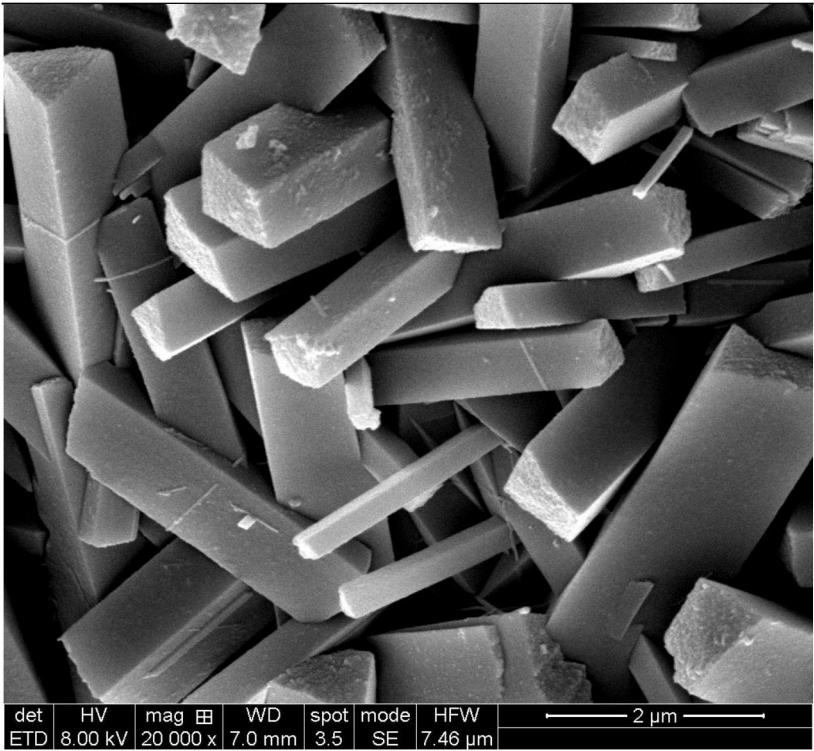


图1

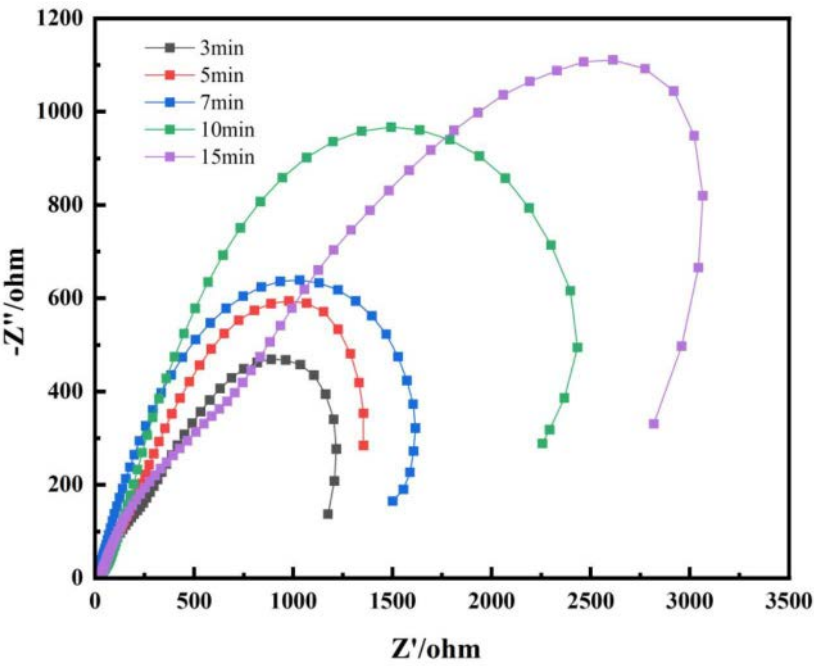


图2

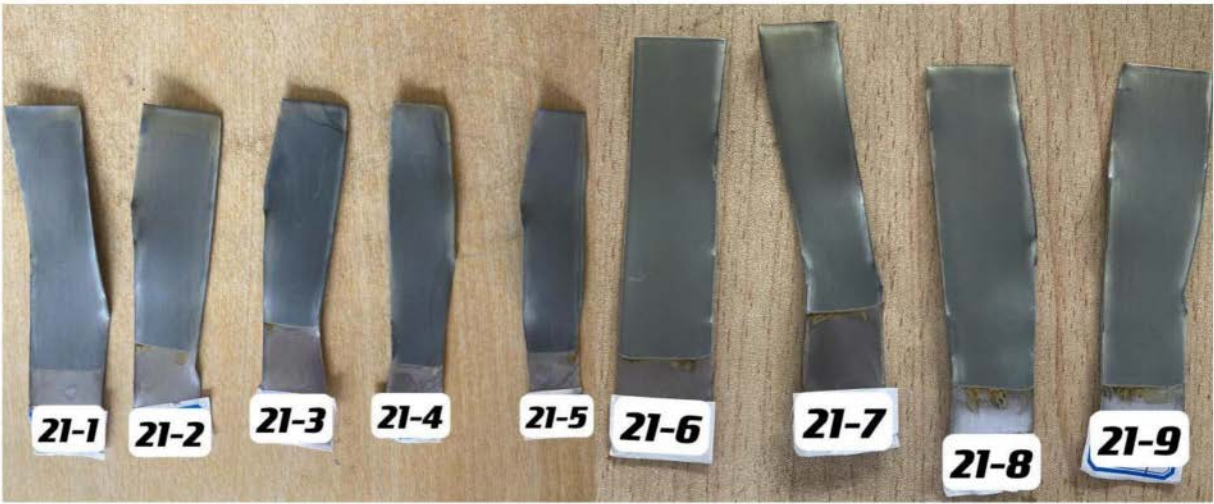


图3

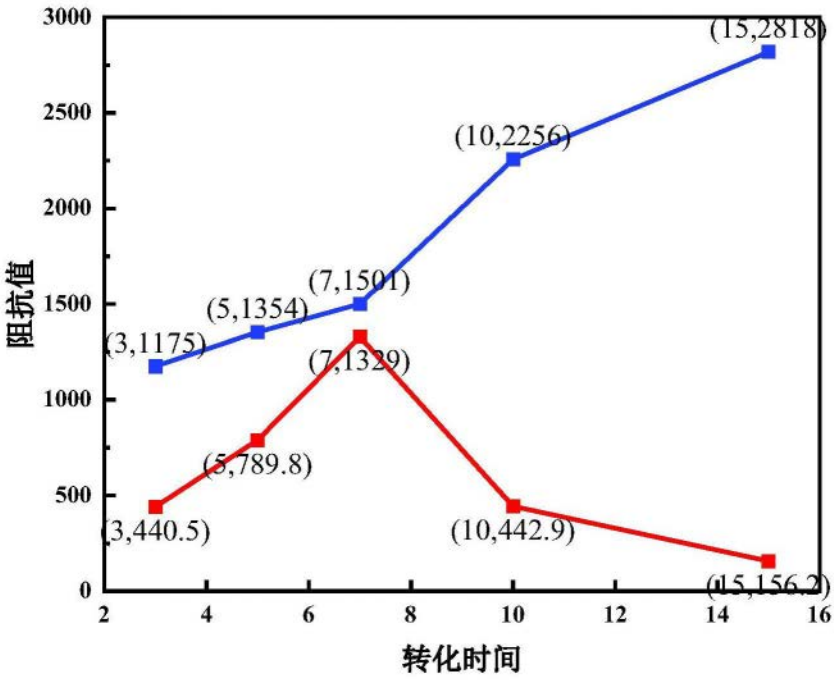


图4