



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109023331 B

(45) 授权公告日 2020.10.09

(21) 申请号 201811157399.9

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2018.09.30

G23C 22/34 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 王振

申请公布号 CN 109023331 A

(43) 申请公布日 2018.12.18

(73) 专利权人 佛山市海化表面处理科技有限公司

地址 528200 广东省佛山市南海区狮山镇
穆院村委会穆中村民小组(穆中厂区
车间一)

(72) 发明人 夏良文 王相刚 夏玉春

(74) 专利代理机构 佛山信智汇知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 44629

代理人 唐杏姣

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种无铬钝化剂及其使用方法

(57) 摘要

本发明公开了一种无铬钝化剂及其使用方法,所述无铬钝化剂按重量百分比计,包括以下组分:氢氟酸20-40%,硝酸20-30%,氟锆酸15-25%,硝酸钠2-8%,硫酸钠3-6%,含氮杂环类化合物2-5%,羟乙基二胺四乙酸三钠2-5%,二甘醇丁醚3-14%。所述无铬钝化剂使用时与自来水共混形成钝化槽内钝化液,钝化槽内无铬钝化剂的浓度为8-10g/L。本发明提出的无铬钝化剂是一种无铬、无磷、安全环保的钝化剂,对人体和操作环境无任何毒副作用,其形成的高性能反应性转化涂层,涂装性能完全可以和六价铬钝化层媲美,非常适用于铝型材喷涂前的处理。

1. 一种无铬钝化剂,其特征在于,按重量百分比计,所述无铬钝化剂包括以下组分:

氢氟酸	20-40%
硝酸	20-30%
氟锆酸	15-25%
硝酸钠	2-8%
硫酸钠	3-6%
含氮杂环类化合物	2-5%
羟乙基二胺四乙酸三钠	2-5%
二甘醇丁醚	3-14%;

其中,所述含氮杂环类化合物为苯并三氮唑和/或甲基苯丙三氮唑和/或3-氨基-1,2,4-三氮唑;

所述的无铬钝化剂的使用方法,包括以下步骤:

(1) 制备钝化槽槽液:

将氢氟酸、氟锆酸和硝酸与部分水混合均匀后,再加入硫酸钠和硝酸钠继续搅拌混合后,再向混合溶液中加入含氮杂环类化合物、羟乙基二胺四乙酸三钠,继续搅拌混合均匀后升温至40-50℃,搅拌3-5min,之后降温至室温,即得到所述无铬钝化剂,将所述无铬钝化剂与剩余部分水混合稀释后放入钝化槽,即得到所述钝化槽槽液,备用,且所述钝化槽内所述无铬钝化剂浓度为8-10g/L;所述钝化槽内槽液的pH值为2.8-3.8,且与所述无铬钝化剂混合稀释的水为自来水;

(2) 将待处理铝型材放入挂料后进行水洗、水洗后将型材放入游离酸点为15-45、铝离子浓度 $<4.5\text{g/L}$ 的槽液内,常温下进行脱脂除油2-3min;之后进行水洗,再放入游离酸点15-35,铝离子 $<3\text{g/L}$ 的槽液中进行酸洗1-3min;之后将铝型材进行三道水串联清洗,直至水洗铝型材后的水的电导率 $\leq 100\text{ us/cm}$,其中前两道水洗时间为1-3min;将水洗后的铝型材缓慢放入由步骤(1)配制而成的钝化槽槽液中,确保所述铝型材完全被所述钝化槽槽液浸没,且所述钝化槽内槽液的使用温度为10-40℃,所述铝型材在所述钝化槽槽液内钝化时间为30-300s,钝化完成后,取出,用两道水串联清洗,其中每道水清洗时间为1-2min,水洗后,将所述铝型材取出沥干水后,放入80-120℃的烘箱中烘烤10-20min,烘干即可。

一种无铬钝化剂及其使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无铬钝化技术领域,具体涉及一种无铬钝化剂及其使用方法。

背景技术

[0002] 随着国民经济的蓬勃发展,目前,我国是铝材消耗大国。因传统六价铬钝化工艺有很高的耐蚀性,铝型材在电泳涂装前常采用铬酸盐化学钝化法进行前处理,然而,由于六价铬化合物易为人体吸收,其可通过消化系统、呼吸道、皮肤及粘膜侵入人体,因此对人体危害较大,处理不当还会对环境造成严重的污染,因此铬酸盐钝化工艺受到极大的关注,有些国家已限制其使用。降低六价铬的含量甚至使用不含六价铬的钝化液成为钝化液今后发展的方向之一。近年来国内外对无铬钝化工艺进行了大量研究,开发了稀土、钴盐、硅酸盐、钼酸、钛/锆酸盐等多种钝化液处理体系,但都难以取代铬酸盐钝化剂,大致存在以下不足之处:(1)形成的转化膜耐蚀性较低;(2)钝化液性能不稳定;(3)钝化处理后的涂装综合性能较差。即各种无铬钝化剂的钝化效果与铬酸盐钝化相比仍有较大差距,因此,对无铬钝化膜进行改性成为新的研究焦点。

发明内容

[0003] 本发明的目的就是为了解决现有技术的缺陷之一,提供一种无铬钝化剂及其使用方法。

[0004] 本发明提供了一种无铬钝化剂,按重量百分比计,所述无铬钝化剂包括以下组分:

[0005]	氢氟酸	20-40%
	硝酸	20-30%
	氟锆酸	15-25%
	硝酸钠	2-8%
[0006]	硫酸钠	3-6%
	含氮杂环类化合物	2-5%
	羟乙基二胺四乙酸三钠	2-5%
	二甘醇丁醚	3-14%。

[0007] 优选的,所述含氮杂环类化合物为苯并三氮唑和/或甲基苯丙三氮唑和/或 3-氨基-1,2,4-三氮唑。

[0008] 另外,还提供一种无铬钝化剂的使用方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 制备钝化槽槽液:在制备所述钝化槽槽液过程中会用到一定量的水,将氢氟酸、氟锆酸和硝酸与部分水混合均匀后,再加入硫酸钠和硝酸钠继续搅拌混合后,再向混合

溶液中加入含氮杂环类化合物、羟乙基二胺四乙酸三钠,继续搅拌混合均匀后升温至40-50℃,搅拌3-5min,之后降温至室温,即得到所述无铬钝化剂,将所述无铬钝化剂与剩余部分水混合稀释后放入钝化槽,记得到所述钝化槽槽液,备用;

[0010] (2) 将待处理铝型材放入挂料后进行水洗、水洗后将型材放入游离酸点为15-45、铝离子浓度 $<4.5\text{g/L}$ 的槽液内,常温下进行脱脂除油2-3min;之后进行水洗,再放入游离酸点15-35,铝离子 $<3\text{g/L}$ 的槽液中进行酸洗1-3min;之后将铝型材进行三道水串联清洗,直至水洗铝型材后的水的电导率 $\leq 100\text{ us/cm}$,其中前两道水洗时间为1-3min;将水洗后的铝型材缓慢放入由步骤(1) 配制而成的钝化槽槽液中,确保所述铝型材完全被所述钝化槽槽液浸没,所述铝型材在所述钝化槽槽液内的钝化完成后,缓慢取出,用两道水串联清洗,其中每道水清洗时间为1-2min,水洗后,将所述铝型材取出沥干水后,放入 80-120℃的烘箱中烘烤10-20min,烘干即可。

[0011] 优选的,与所述无铬钝化剂混合稀释的水为自来水。

[0012] 优选的,所述钝化槽内所述无铬钝化剂浓度为8-10g/L。

[0013] 优选的,所述钝化槽内槽液的p H值为2.8-3.8。

[0014] 优选的,所述钝化槽内槽液的使用温度为10-40℃。

[0015] 优选的,所述钝化时间30-300s。

[0016] 本发明的有益效果在于:本发明提出的无铬钝化液是一种无色透明的环保型酸性处理剂,是由多重成分合理复配而成,采用复合盐类钝化液使铝形成基体表面能够形成致密均匀的化学转化膜,形成的转化膜的耐蚀性可以与经铬酸盐处理后形成的转化膜的耐蚀性相媲美,同时还具有较强的附着力和良好的耐指纹性。

[0017] 其次,本发明钝化槽槽液配制简单、工艺控制方便、工作性能稳定。槽液中不含金属铬,也不含任何重金属,是一种无铬、无磷、安全环保的钝化剂,对人体和操作环境无任何毒副作用,其形成的高性能反应性转化涂层,涂装性能完全可以和六价铬钝化层媲美,非常适用于铝型材喷涂前的处理。

具体实施方式

[0018] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0019] 实施例1

[0020] 一种无铬钝化剂,按重量百分比计,所述无铬钝化剂包括以下组分:

氢氟酸	20-40%
硝酸	20-30%
氟锆酸	15-25%
[0021] 硝酸钠	2-8%
硫酸钠	3-6%
含氮杂环类化合物	2-5%
羟乙基二胺四乙酸三钠	2-5%

[0022] 二甘醇丁醚 3-14%。

[0023] 所述含氮杂环类化合物为苯并三氮唑和/或甲基苯丙三氮唑和/或3-氨基-1,2,4-三氮唑,所述含氮杂环类化合物与金属原子配位,形成一层分子保护膜,起到保护铝型材基体的作用,进而起到钝化缓蚀的作用,使得铝型材基体表面的钝化膜致密、附着力强。

[0024] 所述羟乙基二胺四乙酸三钠作为高效螯合剂,易与金属表面原子螯合,形成一层致密的单分子保护膜,能有效地阻止氧进入金属表面,从而对金属表面起到保护作用,使得铝型材基体表面的钝化膜致密、附着力强。所述羟乙基二胺四乙酸三钠与含氮杂环类化合物配合使用,起到加强所述铝型材基体表面形成致密、均匀和附着力强的钝化膜。

[0025] 所述二甘醇丁醚的加入对被钝化处理的铝型材基体起到润湿作用,利于钝化处理和提高钝化效果。

[0026] 另外,还提供一种无铬钝化剂的使用方法,包括以下步骤:

[0027] (1) 制备钝化槽槽液:将氢氟酸、氟锆酸和硝酸与部分水混合均匀后,再加入硫酸钠和硝酸钠继续搅拌混合后,再向混合溶液中加入含氮杂环类化合物、羟乙基二胺四乙酸三钠,继续搅拌混合均匀后升温至40-50℃,搅拌3-5min,之后降温至室温,即得到所述无铬钝化剂,将所述无铬钝化剂与剩余部分水混合稀释后放入钝化槽,即得到所述钝化槽槽液,备用;

[0028] (2) 将待处理铝型材放入挂料后进行水洗、水洗后将型材放入游离酸点为15-45、铝离子浓度 $<4.5\text{g/L}$ 的槽液内,常温下进行脱脂除油2-3min;之后进行水洗,再放入游离酸点15-35,铝离子 $<3\text{g/L}$ 的槽液中进行酸洗1-3min;之后将铝型材进行三道水串联清洗,直至水洗铝型材后的水的电导率 $\leq 100\text{ us/cm}$,其中前两道水洗时间为1-3min;将水洗后的铝型材缓慢放入由步骤(1) 配制而成的钝化槽槽液中,确保所述铝型材完全被所述钝化槽槽液浸没,所述铝型材在所述钝化槽槽液内的钝化完成后,缓慢取出,用两道水串联清洗,其中每道水清洗时间为1-2min,水洗后,将所述铝型材取出沥干水后,放入 80-120℃的烘箱中烘烤10-20min,烘干即可。

[0029] 本钝化工艺简单、宽泛,方便控制,仅需控制钝化槽槽液pH值2.8-3.8之间;钝化槽内钝化液稳定,皮膜无颜色呈透明,同样适合泳涂装工艺的前处理。

[0030] 与所述无铬钝化剂混合稀释的水优选自来水。

[0031] 所述钝化槽内所述无铬钝化剂浓度为8-10g/L,该无铬钝化液为水溶性,溶液不分层,可用水以任意比稀释。

[0032] 所述钝化槽内槽液的使用温度为10-40℃,温度适用范围宽广,且钝化效果影响不大。

[0033] 所述钝化时间30-300s,钝化处理时间宽泛。

[0034] 实施例2

[0035] 在实施例1的基础上,本实施例2作为优选实施例,其中,所述无铬钝化剂,按重量百分比计,包括以下组分:

- | | | |
|--------|------------|-------|
| | 氢氟酸 | 30% |
| | 硝酸 | 25% |
| | 氟锆酸 | 20% |
| [0036] | 硝酸钠 | 5% |
| | 硫酸钠 | 4.5% |
| | 含氮杂环类化合物 | 3.5% |
| | 羟乙基二胺四乙酸三钠 | 3.5% |
| | 二甘醇丁醚 | 8.5%。 |
- [0037] 所述钝化槽内,所述钝化槽液中所述无铬钝化剂的浓度为9g/L。
- [0038] 所述钝化槽槽液的p H值为3.0。
- [0039] 所述无铬钝化液使用时的温度为25℃。
- [0040] 所述钝化处理时间为90s。
- [0041] 实施例3
- [0042] 在实施例1的基础上,本实施例3作为优选实施例,其中,所述无铬钝化剂,按重量百分比计,包括以下组分:
- | | | |
|--------|------------|-----|
| | 氢氟酸 | 40% |
| | 硝酸 | 30% |
| | 氟锆酸 | 15% |
| [0043] | 硝酸钠 | 2% |
| | 硫酸钠 | 3% |
| | 含氮杂环类化合物 | 2% |
| | 羟乙基二胺四乙酸三钠 | 5% |
| | 二甘醇丁醚 | 3%。 |
- [0044] 所述钝化槽内,所述钝化槽液中所述无铬钝化剂的浓度为8g/L。
- [0045] 所述钝化槽槽液的p H值为3.2。
- [0046] 所述无铬钝化液使用时的温度为20℃。
- [0047] 所述钝化处理时间为300s。
- [0048] 实施例4
- [0049] 在实施例1的基础上,本实施例4作为优选实施例,其中,所述无铬钝化剂,按重量百分比计,包括以下组分:

	氢氟酸	20%
	硝酸	20%
	氟锆酸	25%
[0050]	硝酸钠	8%
	硫酸钠	6%
	含氮杂环类化合物	5%
	羟乙基二胺四乙酸三钠	2%
	二甘醇丁醚	14%。

[0051] 所述钝化槽内,所述钝化槽液中所述无铬钝化剂的浓度为10g/L。

[0052] 所述钝化槽槽液的p H值为2.8。

[0053] 所述无铬钝化液使用时的温度为30℃。

[0054] 所述钝化处理时间为50s。

[0055] 将本发明中的实施例2-4钝化处理后得到的铝型材的性能测试对照如下表一所示:

[0056] 表一

性能测试	实施例 2	实施例 3	实施例 4
附着力	0 级	0 级	0 级
高压水煮 /2h	通过, 无起皮	通过, 无起皮	通过, 无起皮
耐指纹性	色差值<2	色差值<2	色差值<2
[0057] 铜加速腐蚀 盐雾试验/240h	通过, 表面无变化	通过, 表面无变化	通过, 表面无变化
耐腐蚀性(中盐 雾试验时间)	168h	168h	168h
高温烘烤性能	0.108	0.173	0.186

[0058] 其中,耐指纹性:以凡士林为人体汗液模拟介质,用干净软布蘸取少量凡士林均匀涂于试样表面,测定试样涂抹前后的色值差。

[0059] 耐腐蚀性:评价方法为经本发明处理但不涂漆的镀锌板,进行盐雾实验受腐蚀面

积小于5%的时间。

[0060] 所述高温烘烤性能:70mm×70mm的试样放入350℃的烘箱中烘烤30分钟,观察试样表面 ΔE 值,小于1为合格。

[0061] 由上述表一可以看出,实施例2-4处理得到的型材的耐中性盐雾时间超过168小时,远远好于传统的铬酸盐钝化液(耐中性盐雾时间平均为120小时),处理得到的铝型材的附着力均达到0级,同时,还具有耐水煮性,耐指纹性、耐铜加速腐蚀性,其耐高温烘烤性能也尤其优异。

[0062] 综上所述,在本发明中提出的钝化工艺参数的钝化处理下,在型材表面形成的无色钝化膜,该钝化膜的胶体致密,膜厚均匀,具有优良的耐腐蚀性能,耐指纹性,即形成的转化膜的耐蚀性可以与经铬酸盐处理后形成的转化膜的耐蚀性相媲美。槽液中不含金属铬,也不含任何重金属,是一种无铬、无磷、安全环保的钝化剂,对人体和操作环境无任何毒副作用,其形成的高性能反应性转化涂层,涂装性能完全可以和六价铬钝化层媲美,非常适用于铝型材喷涂前的处理。

[0063] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。如果对本发明的各种改动或变型不脱离本发明的精神和范围,倘若这些改动和变型属于本发明的权利要求和等同技术范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型。