



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102011112 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 13

(21) 申请号 201010588770. 4

(22) 申请日 2010. 12. 15

(71) 申请人 济南德锡科技有限公司

地址 250100 山东省济南市高新区华阳路
69 号留学人员创业园 1 期 C402

(72) 发明人 史晓峰 王鲁艳

(74) 专利代理机构 济南圣达专利商标事务所有
限公司 37221

代理人 王立晓

(51) Int. Cl.

C23C 22/06 (2006. 01)

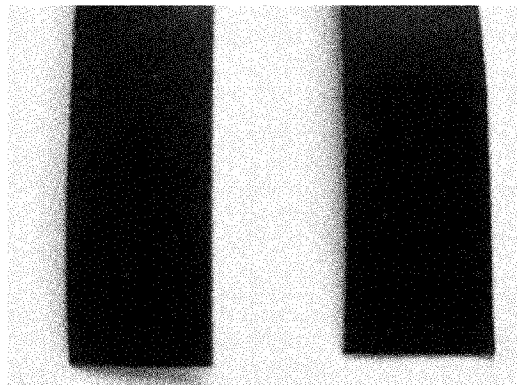
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种镀锌及锌合金黑色钝化液及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种镀锌及锌合金黑色钝化液及其制备方法, 该种钝化液组成为: 三价铬盐 5-50g/L, 辅助成膜剂 1-10g/L, 还原剂 0. 2-10g/L, pH 缓冲剂 2-15g/L, 螯合剂 1-50g/L, 黑化剂 0. 5-10g/L, 氧化剂 1-50g/L, pH 调节剂 0-50g/L。本发明钝化液具有工作液性能稳定, 操作简便易学, 成本较低, 经此工作液钝化后的锌及锌合金镀件乌黑油亮, 色泽均匀, 耐蚀性能好, 达到 72 小时 8 级水平, 结合力佳, 镀液和镀层中完全不含 Cr(VI), 工件长期放置也不会检测出 Cr(VI), 具有很高的市场竞争力和发展潜力。



1. 一种镀锌及锌合金黑色钝化液，其特征是，其组成为：

三价铬盐 5-50g/L

辅助成膜剂 1-10g/L

还原剂 0.2-10g/L

pH 缓冲剂 2-15g/L

螯合剂 1-50g/L

黑化剂 0.5-10g/L

氧化剂 1-50g/L

pH 调节剂 0-50g/L

溶剂为水。

2. 根据权利要求 1 所述的镀锌及锌合金黑色钝化液，其特征是，所述的组成辅助成膜剂为 2-5g/L。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的镀锌及锌合金黑色钝化液，其特征是，所述的辅助成膜剂选自钴盐、无机硅或有机硅化合物、无机磷或有机磷化合物、烯烃聚合物中的一种或几种任意比例混合。

4. 根据权利要求 3 所述的镀锌及锌合金黑色钝化液，其特征是，所述的无机硅或有机硅化合物其中无机硅为酸性硅溶胶、纳米 SiO_2 中的一种，而有机硅为硅烷偶联剂。

5. 根据权利要求 3 所述的镀锌及锌合金黑色钝化液，其特征是，所述的无机磷或有机磷化合物其中无机磷选自磷酸及其盐中的一种或几种，而有机磷化合物选自植酸、羟乙叉基二膦酸、乙二胺四甲叉膦酸、羟基乙叉二膦酸钙、氨基三甲叉膦酸中的一种或几种任意组合。

6. 根据权利要求 3 所述的镀锌及锌合金黑色钝化液，其特征是，所述的烯烃聚合物是指聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酰胺、酚树脂中的一种或多种。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的镀锌及锌合金黑色钝化液，其特征是，所述的还原剂选自双氧水、次亚磷酸钠、亚硫酸钠、硫脲中的一种，所述的氧化剂自硝酸及硝酸盐、高锰酸盐、氯酸盐、钼酸盐。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的镀锌及锌合金黑色钝化液，其特征是，所述的螯合剂选择一元羧酸、二元羧酸或两者混合物。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的镀锌及锌合金黑色钝化液，其特征是，所述的 pH 缓冲剂选自硼酸、四硼酸钠、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸氢二钠、磷酸二氢铵、乙酸、乙酸钠、草酸三氢钾、酒石酸氢钾、邻苯二甲酸氢钾中的一种或多种；所述的黑化剂选自铁、钴、镍、钼、锰、银、镧、铈、钆、钷、铽、镁中的一种或多种离子。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的镀锌及锌合金黑色钝化液的制备方法，其特征是，步骤如下：

1) 称取准确数量的三价铬盐加入到容器中，加入配制所需水总量 5% 的去离子水，搅拌均匀，

2) 加热至 75-80℃，加入螯合剂，搅拌至完全溶解；

3) 加入辅助成膜剂，搅拌使之完全溶解并混合均匀；

4) 降低至室温，加入还原剂和 pH 缓冲剂，溶解并搅拌均匀，得 A 组分备用；

5) 另取一容器，加入配制所需水总量 5% 的去离子水，分别加入黑化剂、氧化剂和 pH 值调节剂，搅拌均匀得 B 组分备用；

6) 将容器中加入配制所需水总量 50% 的去离子水，加入 A 组分，搅拌均匀，再加入 B 组分，完全混合均匀后，定溶，调节镀液 pH 值为 2.0 左右，温度 50-60℃，即可对镀锌及锌合金件进行钝化。

一种镀锌及锌合金黑色钝化液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种镀后处理剂，特别涉及到一种镀锌及锌合金黑色钝化液及其制备、使用方法，此钝化液具有稳定性好、成本较低、钝化层乌黑、色泽均匀，镀层完全无 Cr(VI)、抗腐蚀性能好的优点。

背景技术

[0002] 镀锌及锌合金黑色钝化是获得黑色装饰层的方法之一，与其他获得黑色装饰层的方法如镀黑铬、黑镍，钢铁发蓝、镀锌层着色等相比，具有处理工艺简单，成本低廉，抗蚀性好的优点。镀锌及锌合金黑钝化兼有装使镀层和耐蚀镀层的优点，黑钝后的镀层具有良好的抗蚀性和结合力，而且纯黑油亮，色调均匀美观大方，具有减少视觉疲劳，消除散射光，防止漫散射作用，加之符合现代工业对黑色涂层的装饰性和功能性的要求，因而被广泛应用于各个领域，特别适用于电子产品、太阳能集热器、无线电仪表、光学仪器、汽车零件、日用五金等，显示旺盛的生命力和潜力。

[0003] 现有黑色钝化工艺大多是采用铬酸酐对镀锌或锌合金层进行钝化，钝化层均含有六价铬，随着人们环保意识的增强，其应用逐渐受到严格限制，毒性较低的三价铬镀锌钝化液取代高毒性的 Cr(VI) 钝化液已是大势所趋。早期的三价铬黑色钝化液只是将 Cr(VI) 钝化液中的 Cr(VI) 化合物替换成三价铬化合物，在这种三价铬钝化液中生成的钝化膜颜色为天蓝色，耐蚀性很差（耐盐雾试验小于 36h），根本无法替代 Cr(VI) 钝化工艺。之后陆续出现了改进型的黑色三价铬钝化产品。目前市场上已经出现了多种三价铬钝化液产品，并得到了大规模的应用。其耐蚀性和装饰性已达到或超过六价铬钝化液的钝化效果。但是经三价铬钝化液处理的钝化件，放置一段时间后，钝化膜中会出现六价铬，而且随着放置时间的延长，六价铬会逐渐增加，远远超过欧盟法规 RoHS 指令和 WEEE 指令的要求。这一问题已成为困扰三价铬钝化技术进一步推广与应用，已经造成了不少企业发生退货问题，成为三价铬钝化中最为棘手并亟需解决的问题。

[0004] 专利 CN101831648C 所述基于有机前躯体的三价铬黑色钝化液，其特征是所述酸性媒介染料为酸性媒介黑 PV 和酸性媒介黑 T 中的一种或两种，形成染料-铬-染料的络合物黑色色淀，附着在凝胶状的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀中，得到黑色钝化膜，但由此得出的钝化膜结合力不好，黑色膜不均匀，容易脱落。专利 CN101668882A 中叙述了一种用于在含锌合金层上制备基本无铬(VI) 黑色钝化层，详细叙述了其中羧酸组成、其他组成成分和使用方法，但是由于钝化液中存在氧化剂成分，如硝酸等，同时在存放和使用过程中可能与空气接触，会使镀液中产生 Cr(VI)，工作液中又没有可以将生成的 Cr(VI) 还原的物质，在生产过程中会残留在镀层中，而且随着放置时间的延长，六价铬会逐渐增加，不能通过钝化层无 Cr(VI) 检测。

[0005] 市场上使用的黑色钝化剂普遍存在的问题是成本较高、钝化液稳定性差、钝化液调整困难，需要一定的技术水平，钝化层不均匀，外观效果不理想，钝化层抗腐蚀性能差、镀层含有或会产生 Cr(VI) 等。因此研发出一种稳定性好、完全无 Cr(VI) 且成本

较低的三价铬黑色钝化液有着现实的意义，而且具有可观的市场前景。

发明内容

[0006] 本发明旨在提供一种镀锌及锌合金黑色钝化液及其制备方法，此三价铬镀锌黑色钝化液性能稳定、操作管理简便、成本低廉，经此钝化液钝化的锌镀层乌黑油亮、色泽均匀、耐蚀性好、结合力佳，镀液和镀层中完全不含有 Cr(VI)，适合在各大厂家推广应用。

[0007] 本发明是通过以下技术方案实现的：

[0008] 一种镀锌及锌合金黑色钝化液，溶剂为水，其组成为：

[0009] 三价铬盐 5-50g/L

[0010] 辅助成膜剂 1-10g/L

[0011] 还原剂 0.2-10g/L

[0012] pH 缓冲剂 2-15g/L

[0013] 螯合剂 1-50g/L

[0014] 黑化剂 0.5-10g/L

[0015] 氧化剂 1-50g/L

[0016] pH 调节剂 0-50g/L。

[0017] 优选的，本专利涉及的三价铬镀锌黑色钝化液，组成如下：

[0018] 三价铬盐 10-15g/L

[0019] 辅助成膜剂 2-5g/L

[0020] 还原剂 1-4g/L

[0021] pH 缓冲剂 2-7g/L

[0022] 螯合剂 10-20g/L

[0023] 黑化剂 5-8g/L

[0024] 氧化剂 3-10g/L

[0025] pH 调节剂 5-8g/L。

[0026] 上述组成的添加剂提及的三价铬盐可以选择任意可溶的三价铬盐，如氯化铬、硝酸铬、六水硫酸铬、碱式硫酸铬、磷酸铬、硫酸铬钾、草酸铬、醋酸铬、氢氰酸铬等，优选三价铬盐为氯化铬、硝酸铬、硫酸铬和碱式硫酸铬，主要作用是钝化膜的主要成分，构成了钝化膜的骨架，而且价格低廉，采购较容易。此专利提及的三价铬黑色镀锌钝化剂中铬盐含量为 5-50g/L，优选含量为 10-15g/L。

[0027] 上述组成的添加剂中提及的辅助成膜剂主要作用为帮助在锌及锌合金镀层表面辅助成膜，提高与锌及锌合金底层的结合力，提高镀层的耐蚀力和镀层的均匀性。本专利所述的辅助成膜剂选自钴盐、无机硅或有机硅化合物、无机磷或有机磷化合物、烯烃聚合物中的一种或几种任意比例混合，用量为 1-10g/L，最优含量为 2-5g/L。其中钴盐可以选择硫酸钴、氯化钴、硝酸钴中的一种，加入钴盐可以明显提高钝化层的耐蚀性能。本专利提及的无机硅或有机硅化合物其中无机硅为如酸性硅溶胶、纳米 SiO₂ 等中的一种，而有机硅则可以选择多种型号的硅烷偶联剂，如硅烷偶联剂 A-150，A-151，A-171，A-172，A-1100，A-187，A-174，A-1891，A-189，A-1120，KH-550，

KH-560, KH-570, KH-580, KH-590, KH-902, KH-903, KH-792 等中的一种, 这些有机硅或无机硅化合物被填充在钝化膜的骨架中, 克服的三价铬钝化无自愈能力的缺点, 大大提高膜层的耐蚀性能, 同时能提高镀层均匀性能。 本专利所提及的无机磷或有机磷化合物其中无机磷选自磷酸及其盐如磷酸、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸三钠等中的一种或几种任意组成, 而有机磷化合物则选自植酸、羟乙叉基二膦酸 (HEDP)、乙二胺四甲叉膦酸、羟基乙叉二膦酸钙、氨基三甲叉膦酸等中的一种或几种任意组合。 这些有机膦化合物和无机磷化合物的作用是在形成的钝化层表面与锌或其他金属配位时, 形成一层致密的单分子保护膜, 有效阻止 O_2 、 H_2O 等进入金属表面, 抑制金属的腐蚀, 同时阻止 Cr(III) 氧化成 Cr(VI)。 本专利提及的烯烃聚合物是指注入聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酰胺、酚树脂等, 其可以在钝化层表面形成有机膜, 阻止 O_2 、 H_2O 进入金属表面, 提高钝化层的耐蚀性能, 同时阻止 Cr(III) 氧化成 Cr(VI)。

[0028] 本专利所提及的还原剂主要为一些在酸性条件下具有还原性能的化合物, 主要作用是将钝化剂由于三价铬原料的原因或钝化剂在存放过程中的不断生成的 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 进一步形成无 Cr(VI) 工艺, 本专利所提及的还原剂可以选自双氧水、次亚磷酸钠、亚硫酸钠、硫脲等中的一种, 其用量范围在 0.1-10g/L, 优选用量为 1-4g/L。

[0029] 本专利提及的 pH 缓冲剂选自硼酸、四硼酸钠、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸氢二钠、磷酸二氢铵、乙酸、乙酸钠、草酸三氢钾、酒石酸氢钾、邻苯二甲酸氢钾等具有缓冲的酸或盐类中的一种或多种, 优先选择为硼酸、磷酸二氢铵、乙酸和乙酸钠中的一种, 其用量范围在 2-15g/L, 优选用量为 2-7g/L。 pH 缓冲剂的主要作用是减缓钝化液的 pH 变化, 可以保证一段时间内不调整钝化液 pH 值进行钝化而对钝化层不产生影响。

[0030] 本专利提及的螯合剂常规来说可以选择一元羧酸、二元羧酸单独添加或混合添加, 所谓一元羧酸即指甲酸、乙酸、丙酸、氨基乙酸、羟基乙酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等, 优选乙酸、氨基乙酸和羟基乙酸, 二元羧酸可以选自草酸、丙二酸、丁二酸。 戊二酸、己二酸、庚二酸、马来酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸等, 优选草酸、丙二酸、丁二酸、苹果酸和柠檬酸, 螯合剂的用量范围在 1-50g/L, 优选用量为 10-20g/L。

[0031] 本专利提及的黑化剂可以选自无机黑化剂如铁、钴、镍、钼、锰、银、镧、铈、锆、钨、钒、铈、镁中的一种或多种离子, 优选铁、钴、镍、锰、钼、银中的一种或两种离子任意比例添加到本专利提及的镀锌黑色钝化液中。 所述的黑化剂, 可以使用任何含有上述金属离子的金属化合物, 但优选使用硝酸盐、硫酸盐或氯化物。 用量范围为 0.5-10g/L, 优选用量为 5-8g/L。

[0032] 本专利提及的氧化剂可以选自硝酸及硝酸盐、高锰酸盐、氯酸盐、钼酸盐, 优选以硝酸盐和钼酸盐, 其中硝酸盐是以硝酸、硝酸铬、硝酸钴、硝酸钠或其他硝酸盐形式加入到钝化液中, 而钼酸盐则主要以钼酸铵加入到镀液中。 氧化剂的用量范围为 1-50g/L, 优选用量为 3-10g/L。 起作用是增加成膜速度, 提高生产效率。

[0033] 本专利提及的 pH 调节剂主要是调节镀液的 pH 值在钝化液的正常使用范围内, 可以选择硝酸、硫酸、盐酸、氢氧化钠、氨水作为调节钝化液的 pH 值在正常范围内。 优选硝酸或硫酸作为酸性调节剂, 氢氧化钠作为碱性调节剂, 开缸一般是加入硝酸或硫酸, 用量范围在 0-50g/L, 优选用量为 5-8g/L, 保证镀液 pH 值在 2.0 左右。

[0034] 本专利提及的镀锌及锌合金黑色钝化液的配制方法如下：

[0035] 1) 称取准确数量的三价铬盐加入到容器中，加入配制所需水总量 5% 的去离子水，搅拌均匀，

[0036] 2) 加热至 75-80℃，加入螯合剂，搅拌至完全溶解；

[0037] 3) 加入辅助成膜剂，搅拌使之完全溶解并混合均匀；

[0038] 4) 降低至室温，加入还原剂和 pH 缓冲剂，溶解并搅拌均匀，得 A 组分备用；

[0039] 5) 另取一容器，加入配制所需水总量 5% 的去离子水，分别加入黑化剂、氧化剂和 pH 值调节剂，搅拌均匀得 B 组分备用；

[0040] 6) 将容器中加入配制所需水总量 50% 的去离子水，加入 A 组分，搅拌均匀，再加入 B 组分，完全混合均匀后，定溶，调节镀液 pH 值为 2.0 左右，温度 50-60℃，即可对镀锌及锌合金件进行钝化。

[0041] 本发明提供的钝化工作液配制好后，其钝化方法与其他钝化注入彩色三价铬钝化、蓝白三价铬钝化等基本相同，将镀锌及锌合金后的工件，置于工作液中，辅之简单的搅拌、晃动到一定时间即可。其使用方法为：工件或试片电镀锌或锌合金后，将镀片浸入配制好的钝化液中，以 1 次 /s 的速度晃动工件或试片，约 10-20s 即可完成。

[0042] 本发明提供的一种镀锌及锌合金用三价铬黑色钝化液具有工作液性能稳定，操作简便易学，成本较低，经此工作液钝化后的锌及锌合金镀件乌黑油亮，色泽均匀，耐腐蚀性能好，达到 72 小时 8 级水平，结合力佳，镀液和镀层中完全不含 Cr(VI)，工件长期放置也不会检测出 Cr(VI)，具有很高的市场竞争力和发展潜力。

[0043] 说明书附图

[0044] 图 1 为镀锌试片三价铬黑色钝化后的效果图。

[0045] 图 2 为镀锌试片经本专利提供的钝化液及某厂名为 HT 的钝化液处理的对比塔菲尔曲线。

具体实施方式

[0046] 实施例 1 (1L 为例)

[0047] 硝酸铬 10g

[0048] 硫酸钴 2g

[0049] 硅溶胶 1g

[0050] 聚酰胺 1g

[0051] 无水亚硫酸钠 2g

[0052] 丙二酸 7g

[0053] 草酸 7g

[0054] 乙酸钠 7g

[0055] 硫酸亚铁 3g

[0056] 硫酸锰 3g

[0057] 硝酸 5g

[0058] 其余为水

[0059] 配制方法：

- [0060] 1) 称取 10g 三价铬盐加入到容器中, 加入 50ml 的去离子水, 搅拌均匀,
- [0061] 2) 加热至 75-80℃, 加入 7g 丙二酸和 7g 草酸, 搅拌至完全溶解;
- [0062] 3) 加入 2g 硫酸钴、1g 硅溶胶和 1g 聚酰胺, 搅拌使之完全溶解并混合均匀;
- [0063] 4) 降低至室温, 加入 2g 无水亚硫酸钠和 7g 乙酸钠, 溶解并搅拌均匀, 得 A 组分备用;
- [0064] 5) 另取一容器, 加入 50ml 的去离子水, 依次 3g 硫酸亚铁、3g 硫酸锰和 5g 硝酸, 溶解并搅拌均匀得 B 组分备用;
- [0065] 6) 将容器中加入 500ml 的去离子水, 加入 A 组分, 搅拌均匀, 再加入 B 组分, 完全混合均匀后, 定容, 用硝酸或氢氧化钠调节镀液 pH 值为 2.0, 温度 50-60℃, 即可对镀锌及锌合金件进行钝化。
- [0066] 使用方法: 工件或试片电镀锌或锌合金 25min, 镀层厚度约为 8 μm 后, 将镀片浸入配制好的钝化液中, 以 1 次/s 的速度晃动工件或试片, 约 10-20s 即可完成。

[0067] 实施例 2

- [0068] 碱式硫酸铬 12g
- [0069] 硫酸钴 2g
- [0070] 硅烷偶联剂 A-171 1g
- [0071] 磷酸二氢钾 2g
- [0072] 次亚磷酸钠 3g
- [0073] 丁二酸 7g
- [0074] 氨基乙酸 10g
- [0075] 乙酸 3g
- [0076] 硫酸镍 5g
- [0077] 硝酸银 2g
- [0078] 钼酸铵 7g
- [0079] 硫酸 5g
- [0080] 其余为水

[0081] 配制方法、使用方法与实施例 1 相同。

[0082] 实施例 3

- [0083] 硝酸铬 15g
- [0084] 硫酸钴 2g
- [0085] 乙二胺四甲叉膦酸 2g
- [0086] 聚氯乙烯 1g
- [0087] 硫脲 4g
- [0088] 羟基乙酸 13g
- [0089] 苹果酸 4g
- [0090] 草酸 3g
- [0091] 硼酸 5g
- [0092] 硫酸锰 2g
- [0093] 硝酸银 5g

- [0094] 硝酸钠 10g
- [0095] 硝酸 5g
- [0096] 其余为水
- [0097] 配制和使用方法同实施例 1。
- [0098] 实施例 4
- [0099] 氯化铬 12g
- [0100] 硫酸钴 2g
- [0101] 羟乙叉基二膦酸 1g
- [0102] 纳米 SiO_2 1g
- [0103] 双氧水 3g
- [0104] 氨基乙酸 10g
- [0105] 柠檬酸 6g
- [0106] 草酸 3g
- [0107] 磷酸二氢铵 4g
- [0108] 硫酸亚铁 4g
- [0109] 硝酸银 2g
- [0110] 硝酸铵 6g
- [0111] 硝酸 8g
- [0112] 其余为水
- [0113] 配制和使用方法同实施例 1。
- [0114] 实施例 5
- [0115] 碱式硫酸铬 15g
- [0116] 硝酸钴 2g
- [0117] 氨基三甲叉膦酸 2g
- [0118] 聚苯乙烯 1g
- [0119] 次亚磷酸钠 4g
- [0120] 乙酸 15g
- [0121] 苹果酸 2g
- [0122] 丙二酸 3g
- [0123] 乙酸钠 4g
- [0124] 硫酸亚铁 4g
- [0125] 硫酸锰 3g
- [0126] 硝酸钠 6g
- [0127] 硫酸 7g
- [0128] 其余为水
- [0129] 配制和使用方法同实施例 1。
- [0130] 性能测试
- [0131] 此钝化液性能测试主要为钝化层性能测试，包括钝化层的外表观测、结合力实验和钝化层的耐蚀性实验。

[0132] 1. 镀层的外表观测

[0133] 将镀锌后的试片经实施例的钝化工作液进行处理后，效果如图 1：

[0134] 可以看出，经过本专利提供的钝化工作液处理的镀锌产品颜色均匀，色泽乌黑油亮，美观大方。

[0135] 2. 镀层结合力实验

[0136] 结合力弯曲试验采用 100mm*25mm*0.8mm 试片按规定工艺镀锌并黑钝化后，反复弯曲至断裂，用 5 倍放大镜观察断裂面，没有出现分层和钝化层剥落现象。

[0137] 3. 镀层耐蚀性能实验

[0138] 1) Tafel 曲线

[0139] 用电化学工作站测试钝化层的 Tafel 曲线，测试在 H 型电解槽进行，富士荣也是 W-3.5% 的 NaCl 溶液，研究电击为 1cm^2 的试片，对电极为铂片，参比电极为饱和甘汞电极，测试结果如图 2。

[0140] 其中 HT-1 为一国外业内知名企业之一款市场反应良好的三价铬黑色钝化液处理的镀锌钝化层 Tafel 图，而镀锌 -1 为单纯镀锌片的 Tafel 曲线，DC-1、DC-2、Dc-3 分别为实施例 1、2、3 的 Tafel 曲线，由曲线可以看出本专利提供的三价铬黑色钝化液具有耐腐蚀性能佳的特点。

[0141] 2) 盐雾实验。

[0142] 按照实施例一提供的工艺进行工件和试片镀锌后黑色钝化，经过钝化后的工件和试片进行中性盐雾试验连续喷雾 72 小时无腐蚀斑点，达到 9 级水平，较之市场现有的产品具有抗腐蚀性强的优点。

[0143] 4. 镀液和镀层无铬 (VI) 测试

[0144] 用水煮法测试镀层中是否有 Cr(VI) 产生。方法为：

[0145] 1) 将 0.4 克 1, 5-二苯卡巴肼溶解于由 20 毫升丙酮和 20 毫升乙醇 (96%) 组成的混合液中。完全溶解后，加入 20 毫升 75% 的磷酸溶液和 20 毫升去离子水。该溶液应在使用前的 8 小时以内制备。

[0146] 2) 测试样品的表面积为 $(50 \pm 5)\text{cm}^2$ 。对于如按钮小零件或者表面形状没规律的样品，利用适当数量的样品使之总面积达到 $(50 \pm 5)\text{cm}^2$ 的要求。

[0147] 往一个烧杯（有体积刻度）中加入 50ml 的去离子水，把样品加入到水中，使水浸过样品，加热烧杯使水至沸腾。在水保持沸腾的状态下，浸滤 5 分钟。拿掉样品，冷却烧杯使内容物温度至室温。如果水蒸发掉，往烧杯中加入去离子水至 50ml。如果溶液呈乳状或者产生沉淀，用滤纸（滤孔为 0.45μ ）过滤到一个干烧杯中。添加 1ml 的正磷酸溶液，混合。把溶液的一半倒入另外一个干烧杯中。添加如 1) 配制的 1ml 测试溶液于两个烧杯其中的一个，混合并和其中一个当作空白的烧杯的颜色进行对比。有红色表明六价铬的存在。

[0148] 经过测试，镀层水煮后的溶液不会产生红色反应，因此镀层完全没有 Cr(VI) 生成，可以通过检测。

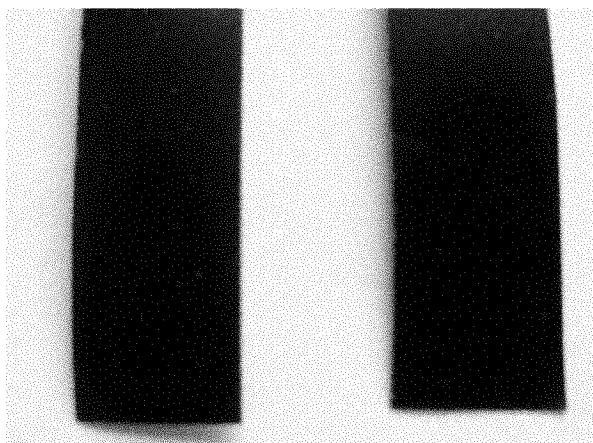


图 1

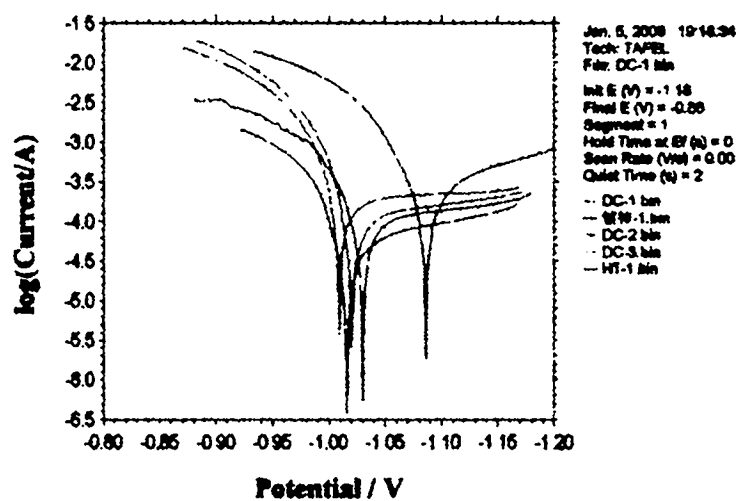


图 2