

植酸在金属防护中的应用

张洪生

(唐山市弘宇生物工程有限责任公司, 河北玉田, 064100)

摘 要

植酸是一种罕见的多齿金属螯合剂, 因其特有的功能及天然无毒特性, 目前在日本等发达国家普遍应用。本文通过对植酸的结构分析, 阐述了植酸在金属防护处理中的作用及特殊功能, 综述了国内外植酸的研究及应用成果。

关键词: 植酸 金属螯合剂 缓蚀剂 金属防护

一、前言

植酸亦称肌醇六磷酸酯, 广泛存在于油料和谷物种子中。其中以米糠为原料生产植酸成本较高, 质量较好。植酸由于具有独特的分子结构和理化性质以及天然无毒, 在食品、医药、化工、冶金、机械和环保等诸多领域得到越来越广泛的应用。国外发达国家为解决金属表面处理行业的环境污染问题, 以植酸或其盐类完全取代氰化物及铬酸盐等有毒物质。笔者通过几年植酸生产实践及应用技术的开发分析研究, 对植酸在金属防护处理中的应用成果作一综述。

二、植酸的结构及防护机理

植酸(phytic acid)分子量为 660.4, 分子式为 $H_6H_{18}O_{24}P_6$ 。由于植酸分子中含有六个磷酸基, 故它易溶于水, 具有较强的酸性。植酸分子中具有能同金属配合的 24 个氧原子, 12 个羟基和 6 个磷酸基。因此植酸是一种罕见的金属多齿螯合剂。当与金属络合时, 易形成多个螯合环, 所形成的络合物稳定性极强, 即使在强酸性环境中, 植酸也能形成稳定的络合物。

植酸分子结构中, 6 个磷酸基只有一个

处在 a 位, 其它 5 个均在 e 位上, 其中有 4 个磷酸基处于同一平面上。因此植酸在金属表面同金属络合时, 易在金属表面形成一层致密的单分子保护膜, 能有效地阻止 O_2 等进入金属表面, 从而抵抗了金属的腐蚀。植酸处理后的金属表面由于形成的单分子有机膜层同有机涂层具有相近的化学作用, 因此, 植酸处理后的金属表面与有机涂料有更强的粘接能力。

三、植酸在金属防护中的应用

植酸既是金属的优良缓蚀剂, 又是金属表面处理理想的螯合剂。经植酸表面处理的金属及合金不仅能抗蚀, 而且还能改善同有机涂层的粘接性。一般认为以铬酸盐为基础的传统钢材表面处理方法, 远不如植酸法。植酸由于缓蚀能力强且无毒, 自七十年代末以来, 一直受到人们的青睐。

1. 植酸碱碱性镀锌电镀液添加剂^[1]

植酸除一价金属外, 能和所有二价及二价以上的金属离子结合成植酸盐沉淀, 植酸在较宽 pH 值范围内能与各种金属离子具有络合作用的特性, 决定了它在电镀工业中的应用相当广泛, 无论从植酸对工件进行预处理, 还是电镀槽液金属离子的净化处理以及电

镀废液废水回收处理,都产生极好的经济效益和社会效益。更为可喜的是植酸或其盐类可代替氰化钠进行低氰或无氰电镀,不仅能大幅度提高产品质量,降低生产成本,还能明显减少环境污染。

在碱性镀锌液中,添加一种或二种以上的植酸或植酸盐和一种或二种以上的水溶性高分子化合物,及一种或二种以上的芳香醛组合成复合添加剂。过去的碱性镀锌液是含有 80—130g/L 的高浓度的碱性氰化钠溶液。这种电镀液由于污染环境引起公害,而导致废水处理费用和建厂费用及运行费用等的激增,而使产品成本增高。以植酸复合添加剂开发的低含氰镀液,改善了电沉积的均匀性和电镀层的物理性质及电镀槽管理等诸问题。

植酸复合添加剂的电镀液的组成为:氧化锌 10g/L,氰化钠 10g/L,苛性钠 70g/L,再加入各种添加剂。于 25°C 的镀液中,在电流密度 2A/dm² 下进行电镀,此种条件的电镀产品的特性见表 1。

由表中可知,若使用本添加剂,与过去的添加剂(如动物胶、骨胶之类)相比,可以得到光洁度好、镀层致密、电流密度范围宽的镀层。

2. 水溶性介质中金属缓蚀剂

植酸是水溶性介质中铜、锡、锌和钢等金属材料的优良缓蚀剂。

电化学法测定表明,植酸及其盐是比铜材常用缓蚀剂苯并三唑及其衍生物更有效的铜腐蚀阻止剂。铜的点蚀在供水系统和制冷系统中十分常见,加入植酸能十分有效地阻止这种腐蚀。有人模拟热水供应系统,测定了铜管内表面腐蚀电位^[2]。当水中含 Cl⁻ 3mg/L,温度为 60°C 时,铜的点蚀电位为 +150mV (vs SCE),如向水中加入植酸,腐蚀电位突然降低,再加入 Cl⁻ 亦是如此,此时,铜管表面为一层兰绿色物质所覆盖。当热水中的植酸浓度维持在 0.01—0.1% 时,就能抑制热水供应系统中的铜管的腐蚀。植酸及其盐不仅能阻止供水

系统中铜材的腐蚀,还能有效地阻止制冷系统中的铜材的腐蚀,如向制冷剂中加入 0.1% N₂H₄ 和 1% 的植酸就能阻止铜的腐蚀,腐蚀损失率仅为 1.28 × 10⁻⁷ g/m² · h。

表 1 植酸作为镀锌添加剂的电镀产品的特性

	添加剂	添加剂用量 (g/L)	分散力 (%)	光泽度 (反射率%)	电流密度 (A/dm ²)
过去的添加剂	无		50	无光泽	
	动物胶	0.1	43.8	15.2 无光泽	
	骨胶	0.1	43.2	14.2 无光泽	
植酸复合添加剂	植酸	0.15	43.2	20.8	0.5—5
	植酸盐	0.15	50.1	20.5	0.5—5
	植酸钠	0.15	49.7	20.7	0.5—5
	植酸	0.15	50.1	85.1	0.1—10
	聚乙烯亚胺	0.2			
	胡椒醛	0.3	49.7	84.4	0.1—10
	植酸钠	0.15			
	聚乙烯醇	0.2			
	茴香醛	0.3	49.4	85.3	0.1—10
	植酸铵盐	0.15			
	羧甲基纤维素	0.2			
苯甲醛	0.3				

植酸及其盐对铜合金亦有较强的抗蚀能力。有人对黄铜腐蚀行为进行了研究^[2],发现在 pH 为 4.43 的 HAc-NaAc 缓冲的 0.5mol/L NaCl 空气饱和的水溶液中,阻止铜、锌溶解能力为:植酸 > 硫代乙醇酸 > 苯并三唑。

植酸及其盐对铜及其合金的缓蚀作用与介质的 pH 值有一定关系。在硼酸及其钠盐水溶液中,当 pH > 9.2 时,植酸对铜和铜锌合金均有缓蚀作用,当 pH < 9.2 时,只对铜有缓蚀作用,而对铜锌合金不仅没有缓蚀作用,反而会加快腐蚀;如用植酸钙盐作缓蚀剂,无论对铜,还是对铜锌合金在全部 pH 值范围内均有缓蚀作用。

此外,人们还研究了植酸对铁、锡、铝

锌、普钢和镀锡板等的缓蚀作用。发现植酸及其盐均有不同程度的缓蚀能力。就普钢和镀锡板而言,植酸盐的缓蚀能力大于植酸,植酸钠作缓蚀剂时,最佳用量为0.02—0.5%。

3. 在镀锌板防蚀中的应用

早在八十年代初就有人研究了植酸用于热镀锌板、铸铁和钢材表面处理,发现有杂环化合物(如巯基苯并三唑)、氟化物、氯化物或硼酸盐和植酸或植酸盐(其中植酸用量为30g/L)组成的处理液于80°C浸渍后,130°C烘干。处理后的金属材料经盐雾实验24h,未发现有锈蚀现象发生。

日本专利JP62 56598公开了一种用于合金化镀锌板表面处理组合物,处理液主要由植酸组成,它能在金属表面形成一层保护膜,处理后的合金化镀锌板,既美观又具有优越的抗蚀性能。

镀锌板发黑处理也可使用植酸及其盐,方法是将镀锌板浸渍在以植酸为螯合剂的处理液($\text{pH} < 3.03$, $\text{NO}_3^- > 0.1\text{mol/L}$, $\text{PO}_4^{3-}/\text{NO}_3^- > 1.5$)中,发黑合金元素有Ni、Co、Fe、Cu、Cr、Mo或Sn等。处理后的镀锌板呈均匀的暗黑色,具有很高的抗蚀能力,是汽车、电子设备、家具和建筑等的理想材料。

镀锌板经植酸处理后,在提高其抗蚀性的同时,又提高了其表面与有机涂料之间的粘接力。美国专利US4341558公开了一种非铬金属表面处理剂,该处理剂由钛或锆化合物、植酸、硅胶或成膜剂组成。处理后的金属材料,可不需水洗,直接于120°C干燥,最后涂以醇酸树脂密封胶。经盐雾实验发现,该有机涂层附着力和金属材料抗蚀性远优于常规的铬酸盐处理法。该专利提供用于镀锌板的表面处理剂为:(NH_4)₂TiF₆ 1.0%、50%植酸溶液为1.6%、硅胶 200 3.0%、去离子水 94.4%。

4. 在镀锡板防蚀中的应用

以各种植酸盐进行表面处理后的镀锡板

有良好的抗氧化性、耐磨性和焊接性,可抵抗硫所引起的黑斑,并且有极佳的外观^[3]。

镀锡板是一种用途极广的材料,特别是在食品工业,为提高镀锡板的抗蚀能力和与有机涂层附着力,过去常用铬酐系处理液进行表面处理,该法虽能提高镀锡板的抗蚀能力,但铬酐毒性较大,三废污染严重,对工人身体健康危害极大,尤其是该法所生产的镀锡板难以适应易拉罐等食品包装材料越来越苛刻的卫生要求,采用非铬处理镀锡板一直是人们所梦寐以求的。

日本浮田恒夫等人提出了一种无铬电镀锡罐表面化学处理方法,其处理液由磷酸0.5—10g/L(以 PO_4 计)、植酸或植酸盐0.2—2g/L和氯化钠、氯化钙、氧化物等组成,处理后的镀锡罐抗蚀性优于铬酐法。

专利CA 1162504公开了一种镀锡板表面处理法,其处理液由Ti或Zr化合物、吡唑衍生物、植酸和硅化合物组成。处理方法既可浸渍于10—90°C处理液中,亦可将处理液喷洒于金属表面,还可以将镀锡板浸渍在处理液中通以电流密度为0.1—50A/dm²,电解0.1—2min。处理后的镀锡板既可水洗,又可可不水洗。专利中列出了最佳处理液配方:3-甲基-5-羟基吡唑 10g、植酸 5g、H₂ZrF₆ 25g、 γ -胺丙基三乙氧基硅烷 5g、HF 2g、H₂O 2g 和水 100mL。处理后的镀锡板有极佳的抗蚀性和较强的有机涂层附着力。

5. 用于防腐涂料添加剂

向防腐涂料中加入少量植酸及其盐,能提高涂料的附着力和抗蚀能力。

JP2 140274公开了一种钢材防腐蚀涂料,涂料含有鞣酸或鞣酸衍生物0.1—20%、植酸或植酸盐0.1—5%。其涂层具有优良的抗蚀能力和附着力。如在室外露天放置6个月之久的钢材表面,涂上组成为:铁红 12%、滑石粉 5%、CaCO₃ 4%、防腐颜料 5%、醇酸树脂清漆 55%、催干剂 0.3%、鞣酸 1.0%、硅烷

合成氨工业的前景

李琼玖

(中国未来研究会, 成都, 610041)

摘要

我国合成氨工业从建国初期的年产几万吨, 经过 50 年的发展, 达到年产近亿吨, 今后还将持续增长。合成氨工业的发展, 对于占世界人口近 1/4 的中国人民的丰衣足食、绿化环境举足轻重。

关键词: 合成氨 人口 资源 环境 科技 战略

一、合成氨工业在国民经济中的地位

合成氨工业是基础化学工业之一。其产

量居各种化工产品的首位。氨本身是重要的氮素肥料, 除石灰氮外, 其它氮素肥料都是先合成氨, 然后加工成各种铵盐或尿素。将氨氧化制成硝酸, 不仅可用来制造肥料(硝酸铵、硝酸磷肥等), 亦是重要的化工原料, 可制成

偶联剂 0.05%、植酸锌 0.5% 和其它添加剂 1.1% 及溶剂 16.5% 的防腐涂料, 经盐雾实验证实, 该有机涂层防腐能力极佳, 附着力也强。

6. 其它

植酸还能用于铝及铝合金表面处理, 欧洲专利 EP 78866 提供了一种处理液配方: H_3PO_4 2、3-甲基-5-羟基吡唑 1.2、植酸 1、 H_2XZrF_6 0.7、 $N a_2SO_4$ 0.5 和 $N aF$ 0.5g/L。用该配方处理液处理后的铝及铝合金, 经盐雾和耐潮湿性实验证明有极强的抗蚀能力。

植酸除了直接涂布于金属表面之外, 还有其它用途。以石膏为底的隔热建材中加入植酸可防止与其接触钢架的腐蚀。植酸还可加入到汽车等冷却器活性清洁剂和除锈剂中, 亦可加入到润滑油脂中抑制轴承的腐蚀。

在金属表面镀铬时, 向镀液中加入植酸, 能有效地提高镀件表面平整度、光亮度和耐腐蚀性能。

此外, 植酸还可用于钢板单面镀锌, 日

本专利 JP 8263671 报道了一种钢板单面镀锌方法。先在钢板的一面涂上含有 5% 植酸和 2% $A lPO_4$ 混合物保护膜, 然后在另一面进行电镀锌, 镀完后, 冷却, 用化学方法除掉涂在上面的保护模, 即得到单面镀锌板。

四 结 论

植酸是一种优良的电镀添加剂, 能明显提高镀件质量, 改善环境污染。植酸及其盐类是铜、普钢、镀锡板、镀锌板等金属材料高效无毒抗蚀剂和表面处理螯合剂, 用植酸进行表面预处理还能提高有机涂层附着力。因此, 植酸在金属腐蚀与防护中有极高的推广应用价值。

参考文献

- [1] 日特公昭 47—16523
- [2] 日特公昭 62—89883
- [3] 日特公昭 57—7231