

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C25D 9/04 (2006.01)

C25D 9/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01808781.7

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1284886C

[22] 申请日 2001.3.22 [21] 申请号 01808781.7

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 22 [33] US [31] 09/532,982

[32] 2001. 2. 1 [33] US [31] 09/775,072

[86] 国际申请 PCT/US2001/009293 2001.3.22

[87] 国际公布 WO2001/071067 英 2001.9.27

[85] 进入国家阶段日期 2002.10.29

[71] 专利权人 以利沙控股有限公司

地址 美国蒙大拿州

[72] 发明人 罗伯特·L·海曼

威廉姆·M·多尔顿 约翰·哈恩

戴维·M·普赖斯 韦恩·L·苏西

尚德龙·拉维

审查员 李春竹

[74] 专利代理机构 中国商标专利事务所有限公司

代理人 许天易

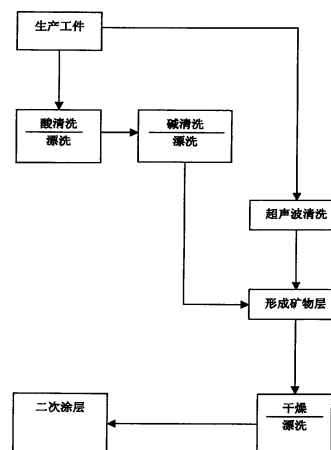
权利要求书 1 页 说明书 57 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种用于处理导电表面的增强性工艺方法以及由此形成的产品

[57] 摘要

本发明涉及一种在金属表面或导电表面上形成沉积物的工艺方法。该工艺方法利用能量增强工艺将含有矿物的涂层或膜沉积到金属的或者导电的表面上。



1. 一种用于处理具有导电表面的基底的方法，包括：
 - 使至少一部分表面与包括至少一种硅酸盐并具有碱性 pH 值的介质接触，其中所述介质不含铬酸盐；
 - 将电流引到所述介质中，其中所述表面用作阴极；以及
 - 回收所述基底；
 - 后处理步骤，将所述表面与至少一种组合物接触。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中含有硅酸盐的介质包括硅酸钠。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述表面包括从以下物质构成的组合中选择的至少一员：铜、镍、锡、铁、锌、铝、镁、不锈钢和钢，以及这些金属的合金。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述组合物为第二介质，所述第二介质包括一种含有水和至少一种从以下物质构成的组合中选择的水溶性化合物：氯化物、氟化物、硝酸盐、锆酸盐、钛酸盐、硫酸盐和水溶性锂化合物。
5. 如权利要求 4 所述的方法，其中所述水溶性化合物包括从以下物质构成的组合中选择的至少一员：氯化钛、氯化锡；醋酸锆、氯化氧锆；氟化钙、氟化锡、氟化钛、氟化锆；氟硅酸铵、硝酸铝；硫酸镁、硫酸钠、硫酸锌、硫酸铜；醋酸锂、碳酸氢锂、柠檬酸锂、偏硼酸锂、钒酸锂和钨酸锂。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述组合物包括至少一种碳酸盐，该碳酸盐包括从以下物质构成的组合中选择的至少一员：碳酸锂、碳酸氢锂、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铷、碳酸氢铷、酸式碳酸铷、碳酸铯、碳酸铵、碳酸氢铵、氨基甲酸铵和碳酸氧锆铵。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述组合物包括至少一种从以下物质构成的组合中选择的一员：硝酸、柠檬酸和二碱式柠檬酸铵。
8. 如权利要求 7 所述的方法，其中包括将至少一个涂层施加到所述的后处理表面上。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其中还包括在所述表面上形成含有二氧化硅的一个层。

一种用于处理导电表面的增强性工艺方法以及由此形成的产品

本文的主题要求申请日为 2001 年 2 月 1 日、申请号为 09/775,072 的美国专利申请的权益，该申请是申请日为 2000 年 3 月 22 日、申请号为 09/532,982 的部分继续，而后者是申请日为 1999 年 8 月 6 日、申请号为 09/369,780（现在的美国专利号为 U.S.6,153,080）的部分继续，09/369,780 号申请是申请日为 1998 年 7 月 24 日、申请号为 09/122,002 的部分继续，09/122,002 号申请是申请日为 1998 年 1 月 30 日、由 Robert L. Heimann 等人提出的的题目为“用于形成矿物的电解工艺”的 09/016,250（现在的美国专利号为 6,149,794）的部分继续，上述申请的全部公开文本在此并入本文作为参考。本发明的主题要求 1997 年 1 月 31 日提出的、临时申请号为 60/036,024 的美国专利申请的 35U.S.C.111(a)、35 U.S.C.119(e)和 35U.S.C.120 下的权益和 1997 年 5 月 2 日提出的、题目为“非平衡增强的矿物沉积法”的 60/045,446 号申请的权益。以前提出的这些临时申请的公开文本在此作为参考并入本文。

发明领域

本申请涉及一种在金属表面或导电表面上形成沉积物的工艺方法。该工艺方法利用电解工艺将例如含有矿物的涂层或膜沉积到金属的、含有金属的或者导电的表面上。

发明背景

在电清洁操作中业已利用硅酸盐来清洁其它表面中的钢、锡。电清洁通常用作电镀操作之前的清洁步骤。在 1966 年 2 月出版的电镀中由 L.J.Brown 描述了“利用硅酸盐作为锡板制备中的清洁剂”这篇文章，该文献在此作为参考并入本文。

在美国专利 U.S.3,658,662(Casson, Jr. 等人)和联合王国 U.K.498,485 中公开了通过利用阳极法电解形成保护层或膜的工艺方法，这两篇专利在此作为参考并入本文。

在 1994 年 10 月 4 日发布的、题目为“用于避免金属结构腐蚀的方法和装置”的 Riffe 的美国专利 U.S.5,352,342 中描述了将电动势施加到含有涂料的锌溶剂上，该专利在此作为参考并入本文。

发明概述

本发明通过提供在金属的或者含有金属的基底上形成保护层（例如保护层在大约 100—大约 2,500 埃厚的范围内）的阳极法，解决了与传统实践有关的几个问题。通常可如下实施阳极法：将具有导电表面的基底接触（例如浸渍）到含有硅酸盐的电解液或介质内，其中将电流引入（例如通过）电解液内并且使基底作为阴极，回收基底。

本发明的工艺方法可形成包括一非晶形基质的矿物层，该基质包围或掺合基底上的金属硅酸盐晶体。在以下列出的共同审理和共同转让的专利申请中更加详细地描述了矿物层的特性。

利用本发明的工艺方法处理（例如形成矿物层）的导电表面在其它特性中可具有更高的抗腐蚀性、增大的电阻、耐热性、挠性、抗应力裂开腐蚀性、对面漆的粘附性。处理过的表面在其它的有益特性中比常规的三价或六价铬酸盐系统具有更大的耐腐蚀性（例如 ASTM B-117）。本发明的工艺方法可提供具有 ASTM B-117 的至少大约 72 小时（并且通常大于大约 96 小时）的耐白锈性和至少大约 168 小时（并且通常大于大约 400 小时）的耐红锈性的锌板制品。通过采用漂洗和/或施加至少一种面漆可提供耐腐蚀性。

本发明的工艺方法由于无需用多种溶剂或者含有溶剂的系统来形成耐腐蚀层例如矿物层，而比常规方法具有显著的改进。与常规方法相比，本发明的工艺方法基本上无需溶剂。而“基本上无需溶剂”是指，在电解环境中存在少于大约 5wt%、通常少于大约 1wt%的挥发性有机化合物（V.O.C.s）。

本发明的工艺方法由于减少了（如果不消除的话）含有铬酸盐和/或磷酸盐的化合物（以及其它不利的环境影响因素中的使用这些化合物的排放附属工作例如废物处理、电铸版暴晒），也比常规方法具有显著的改进。虽然本发明的工艺方法可用来增强铬酸化或磷酸化表面，但是本发明的工艺方法可以用更多的对环境有益的表面来代替这些表面。因此，本发明的工艺方法“基本上无需铬酸盐”以及“基本上无需磷酸盐”，从而使产品也基本上不含铬酸盐（六价和三价）以及基本上不含磷酸盐。本发明的工艺方法还基本上不含其它物质中的重金属例如铬、铅、镉、钴、钡。基本上无需铬酸盐、基本上无需磷酸盐以及基本上无需重金属的意思是，在用于制备产品或最终产品的工艺方法中存在少于 5 wt%、通常大约为 0 wt%的铬酸盐、磷酸盐和/或重金属。除了免除了含有铬酸盐的工艺外，本发明的方法与常规的铬酸盐涂布法相比，还形成了具有其它特性中的更大的耐热性、挠性的涂层。这种改进的耐

热性拓宽了工艺范围，可以在形成本发明的涂层之后来实施这些工艺例如其它工艺中的热固化面涂法、模冲法/成型法、铆接法。

与常规的电清洁工艺相比，本发明在基底上形成矿物层的阴极工艺中采用硅酸盐。常规的电清洁工艺设法避免形成含有氧化物（例如铁蛇纹石）的产品，而本发明涉及一种用于形成含有硅酸盐（例如矿物）的产品的方法。

相关专利的交叉参考以及专利申请

本发明的主题涉及共同审理和共同转让的 WO 98/33960、非临时的美国专利申请系列号 08/850,323（现在的美国专利号为 6,165,257）；分别于 1997 年 5 月 2 日和 1998 年 1 月 30 日提出的 08/850,586（现在的美国专利号为 6,143,420）和 09/016,853（未授权），以及 Robert L. Heimann 等人于 1997 年 1 月 31 日提出的 08/791,337（现在的美国专利号为 5,938,976），08/791,337 号申请是 Robert L. Heimann 等人的、题目为“用于金属产品的耐腐蚀缓冲液系统”的 08/634,215（申请日为 1996 年 4 月 18 日）号申请的部分继续，而 08/634,215 号申请又是 Heimann 等人的、与 WO 96/12770 对应的非临时美国专利申请系列号 08/476,271（申请日为 1995 年 6 月 7 日）的部分继续，08/476,271 号申请是非临时的美国专利申请系列号 08/327,438（申请日为 1994 年 10 月 21 日，现在的美国专利号为 5,714,093）的部分继续。

本发明的主题涉及申请日为 1998 年 1 月 30 日、题目为“防腐涂层”的非临时美国专利申请序列号 09/016,849（代理证号 EL004RH-1）。本发明的主题还涉及申请日为 1998 年 1 月 30 日、题目为“含水的凝胶组合物及其用途”（现在的美国专利号为 6,033,495）的非临时美国专利申请序列号 09/016,462（代理证号 EL005NM-1）。以上提到的这些专利、专利申请以及出版物在此作为参考并入本文。

附图简述

图 1 是用于实施本发明的一个方面的电路和装置的示意图。

图 2 是采用本发明的电解方法的一个工艺的示意图。

发明详述

本发明涉及一种在金属的或导电表面上沉积或形成一层有益表面（例如含有矿物的涂层或者薄膜）的工艺方法。该工艺方法采用硅酸盐介质（例如含有可溶性矿

物组分或者其前体) 并利用电增强方法来处理导电表面(例如在金属的或导电表面上获得含有矿物的涂层或薄膜)。“含有矿物的涂层”、“矿化膜”或者“矿物”的意思是指, 在金属或导电表面上形成的相当薄的涂层或薄膜, 其中至少一部分涂层或薄膜包括至少一种含有金属的矿物例如包围或掺合晶体(包括硅酸锌)的非晶相或基质。矿物以及含有的矿物在以上提到的共同审理和共同转让的专利和专利申请中有所限定, 在此作为参考并入本文。“电解”或者“电沉积”或者“电增强”的意思是指, 通过使电流流入或通过含有硅酸盐的介质同时与导电基底(或者具有导电表面)接触而产生的环境, 其中基底用作阴极, 并且回收基底“含有的金属”、“金属”或者“金属的”的意思是指, 在其它结构中的薄片、成形物品、纤维、棒、颗粒、连续长度(例如线圈和金属线)、镀有金属的表面, 而这些结构以至少一种金属和包括一种金属的合金为基本成分, 所包括的这种金属具有天然生成的或者化学、机械或者热改性表面。通常在金属上天然生成的表面将包括一个在其它结构中的薄膜或者薄层, 该薄膜或者薄层含有至少一种氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、氯化物。通过利用本发明的工艺方法可以去除或者改性这种天然生成的表面。

可以任何适当的方式获得电解环境, 这些方式包括在其它方式中的浸渍基底、将含有硅酸盐的涂层施加到基底上, 然后施加电流。根据电沉积领域中公知的其它参数中的基底尺寸、电沉积时间、所施加的电压可确定获得该环境的优选方法。通过提供在其它形式中的超声、激光、紫外光、RF、IR 形式的能量可增强电解环境的效率。本发明的工艺方法可以分段或连续操作。

含有硅酸盐的介质可以是其它方法中的流体电解液、凝胶、喷雾, 以便使基底与硅酸盐介质接触。硅酸盐介质的例子包括在其它方法中的含有至少一种硅酸盐的电解液、含有至少一种硅酸盐和一种增稠剂的凝胶。该介质可包括一种电解液, 这种电解液包括在其它硅酸盐中的至少一种硅酸钾、硅酸钙、硅酸锂、硅酸钠、释放硅酸盐部分或种类的化合物。这种电解液可包括任何适当的极性载体例如在其它载体中的水、乙醇、乙醚。通常, 这种电解液包括硅酸钠和去离子水以及任选的至少一种掺杂剂。通常, 该至少一种掺杂剂是水溶性的或者可以分散到含水介质内。

含有硅酸盐的介质一般具有碱性 pH 值。通常, pH 值的范围在大于 9 左右一大约 13 的范围内, 一般在大约 10—大约 11 的范围内。该介质通常是含水的并且包括至少一种水溶性或水分散性硅酸盐, 硅酸盐的量在大于 0—大约 40wt. % 的范围内, 通常为大约 3—15 wt. %, 一般为大约 10 wt. %。该硅酸盐介质还包括至少一种水分

散性或可溶性掺杂剂。含有硅酸盐的介质通常基本上不包含重金属、铬酸盐和/或磷酸盐。

电解环境可以先于和/或伴随本领域内公知的常规后和/或预处理技术，诸如其它处理方法中的清洁或漂洗（例如在处理液内浸渍/喷淋）、声波清洁、双逆流级联流动；碱性或酸性处理。通过采用适当的后处理技术，可以改进由本发明的方法形成的基底表面的其它特性中的可溶性、耐腐蚀性（例如当处理含有锌的表面时减小了白锈的形成）、封闭性和/或面漆的粘附性。如果需要的话，可以用例如其它涂料中的硅烷、环氧、胶乳、含氟聚合物、丙烯酸、钛酸盐、锌酸盐、碳酸盐，封闭、漂洗和/或面涂该后处理表面。

在本发明的一个方面，预处理包括将待处理的基底暴露到其它化合物中的至少一种酸、氧化剂中。采用预处理是为了具有其它益处中的如下优点：去除过量的氧化物或者污垢、使表面等电位以便进行其后的矿化处理、将该表面转化成矿物前体。用于酸处理金属表面的常规方法在 ASM, Vol. 5 的表面工程（1994）以及 U.S.6,096,650 中有所描述，这两篇文献在此作为参考并入本文。

在本发明的一个方面，后处理包括将基底暴露到至少一种碳酸盐源或其前体中。碳酸盐的例子包括由以下物质构成的组合中的至少一员：气态的二氧化碳、碳酸锂、碳酸氢锂、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铷、碳酸氢铷、酸式碳酸铷、碳酸铯、碳酸铵、碳酸氢铵、氨基甲酸铵和碳酸氧锆铵。通常，碳源是水溶性的。当采用一种碳酸盐前体（例如二氧化碳）时，该前体通过一种液体（包括含有硅酸盐的介质）和浸渍在该液体中的基底。在 U.S.2,462,763 中公开了一种适当的后处理方法的一个特殊例子，该文献在此作为参考并入本文。后处理的另一个特殊例子包括将处理过的表面暴露到通过在蒸馏水（例如由 Magnesium Elektron Corp 提供的 Bacote®）内稀释碳酸氧锆铵（1：4）而得到的溶液中。如果需要的话，可以对该后处理的表面进行面涂（例如含水的或者水性面漆）。

在本发明的另一方面，后处理包括加热该表面。通常热量足以增浓本发明的表面，但不会对下面的金属基底的物理性质有不利影响。可以在大气条件下诸如在其它气体中的含有氮气的环境下进行加热。如果需要的话，在加热之前，可以使本发明的表面与含有一种材料的溶液接触，这种材料在温度升高时可与该表面反应。

在本发明的另一方面，后处理包括将基底暴露到包括至少一种酸源或其前体的来源中。合适的酸源的例子包括从可有效改进处理过的金属表面的至少一种特性的

其它酸源中的以下物质构成的组合中选择的至少一员：磷酸、盐酸、钼酸、硅酸、柠檬酸、硝酸、羟基取代的碳酸、乙二酸、乳酸、苹果酸、酒石酸。通过采用从其它物质中的以下物质构成的组合中选择的至少一员，来改良酸式后处理的 pH 值：二碱式柠檬酸铵（可从商业上得到，商品名为 Citrosol®#503 和 Multiprep®）、氟化盐（例如二氟化铵）、氟硼酸、氟硅酸。利用酸式后处理来激活该表面，借此提高漂洗、封闭剂和/或面涂的效率（例如表面在与封闭剂接触之前被激活可改善表面与封闭剂之间的腐蚀性，借此提高处理过的表面的耐腐蚀性）。通常，酸源是水溶性的并且用量高达约 5 wt. %，一般在大约 1—大约 2 wt. % 的范围内。并且，将至少一个涂层施加到后处理的导电表面上。

在本发明的另一方面，后处理包括使利用本发明的工艺方法处理的表面与一种漂洗液接触。“漂洗”的意思是指，对物品或者处理过的表面进行喷淋、浸浴、浸渍或者使其暴露到漂洗液中，以便影响所处理的表面的特性。例如，将利用本发明的工艺方法处理的表面浸渍到包括至少一种漂洗液的电解液中。在一些情况下，该漂洗液与至少一部分处理过的表面发生相互作用或反应。还可通过其它工艺中的多重漂洗、加热、面涂、加入染料、润滑剂和蜡，来改性所漂洗的表面。漂洗中所用的合适的化合物的例子包括从其它物质中的以下物质构成的组合中选择的至少一员：钛酸盐、氯化钛、氯化锡、锆酸盐、醋酸锆、氯氧化锆、氟化物（例如氟化钙、氟化锡、氟化钛、氟化锆）、铜化合物、氟硅酸铵、金属处理的二氧化硅（例如 Ludox®）/硝酸盐（例如硝酸铝）、硫酸盐（例如硫酸镁、硫酸钠、硫酸锌和硫酸铜）、锂化合物（例如醋酸锂、碳酸锂、柠檬酸锂、偏硼酸锂、钒酸锂、钨酸锂）。漂洗液还包括其它物质中的至少一种有机化合物例如乙烯基丙烯酸、含氟的表面活性剂、聚乙烯蜡。商业上可得到的漂洗液的例子包括从以下物质构成的组合中选择的至少一员：其它物质（由 the Magni®Group 提供的热固型涂料）中的 Aqualac®（含有氨基甲酸乙酯的水溶液）、W86®、W87®、B37®、T01®、E10®、其它物质中的 JS2030S（由 MacDermid Incorporated 提供的含有硅酸钠的漂洗液）、JS2040I（还是由 MacDermid Incorporated 提供的含有钼的漂洗液）、EnSeal® C-23（由 Enthone 提供的丙烯酸基涂料）、EnSeal® C-26、Enthone® C-40（由 Enthone 提供的着色涂料）、Microseal®、Paraclene®99（含有铬酸盐的漂洗液）、EcoTri®（硅酸盐/聚合物漂洗液）、MCI Pius OS（由 Metal Coatings International 提供）。一种特殊的漂洗液包括水、水分散的氨基甲酸乙酯以及至少一种硅酸盐（例如共同转让的 U.S.5,871,668 中所公开的，该专

利在此作为参考并入本文)。虽然漂洗液可采用纯净的,但是通常漂洗液可溶解、稀释或分散在另一介质(例如其它介质中的水、有机溶剂)内。虽然所用的漂洗液的量取决于所需要的结果,但是通常漂洗液在漂洗液介质中占大约0.1 wt. %—大约50 wt. %。该漂洗液可以多次应用,并且如果需要的话,可以加热。

金属表面是指金属物品或金属体以及具有粘附的金属或导电层的非金属的或者导电的器件。虽然可以利用本发明的工艺方法处理任何合适的表面,但是合适的金属表面的例子包括从以下物质构成的组合中选择的至少一员:其它物质中的镀锌表面、粉末镀锌表面、锌、铁、钢、黄铜、铜、镍、锡、铝、铅、镉、镁以及这些金属的合金例如锌—镍合金、锡—锌合金、锌—钴合金、锌—铁合金。如果需要的话,可以在具有至少一个用导电材料(例如其它物质中的金属聚合制品或薄片、涂布或包裹在金属内的陶瓷材料)涂布的表面的非导电基底上形成矿物层。金属聚合物的例子包括从以下物质构成的组合中选择的至少一员:其它物质中的聚碳酸酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、橡胶、硅氧烷、酚的(phenolic)、尼龙、PVC、聚酰亚胺、蜜胺、聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸、碳氟化合物、聚砒、聚亚苯基、聚乙酸酯、聚苯乙烯、环氧。导电表面还可包括碳或石墨以及导电聚合物(例如聚苯胺)。

金属表面可具有较大范围的尺寸和结构例如其它种类中的纤维、线圈、薄片(包括多孔吸音板)、短切线、拉制线或钢丝绳/绳、金属条、偶合器(例如水力制动用软管偶合)、纤维、颗粒、紧固器(包括工业和家用硬件)、夹具、螺母、螺栓、铆钉、洗涤器、冷却肋片、模压制品、粉末金属制品。用于处理金属表面的本发明的工艺方法的限定性特征取决于电流/能量接触金属表面的能力。也就是说,与常规的电镀技术类似,矿物表面难以施加到限定出空心区域或缝隙的金属表面上。通过采用共形阳极可克服这个困难。

本发明的工艺方法产生可经受二次工艺(例如其它工艺中的用于铆接、锻造、卷边的金属变形)并继续提供防腐性能的挠性表面。这与一般的防腐剂(例如铬酸盐)相反,一般的防腐剂在下层表面成形时可导致其破裂。如果需要的话,可以在二次工艺之前,面涂(例如用热固型环氧)由本发明的工艺方法形成的表面。按照本发明的工艺方法处理的制品在面涂和暴露到二次工艺中之后保留了众多性质中的其所需的耐腐蚀性、涂料粘附性、组分的官能度。

本发明的工艺方法提供的表面可增强金属或导电表面的表面特性例如耐腐蚀性、碳(例如纤维)的抗氧化性、应力裂开腐蚀性(例如不锈钢)、硬度、耐热性,

提高了复合材料中的结合强度，提供了介电层，改善了印刷电路/线路板和装饰金属成品的耐腐蚀性并减小了导电聚合物表面（包括在夹心型材料中的应用）的导电性。

矿物涂层还可影响表面的电和磁特性。也就是说，矿物涂层使处理过的表面具有电阻性或绝缘性。由于具有非导电表面，因此具有本发明的薄层的制品可减小（如果没有消除的话）装置中的电镀锌腐蚀，其中电流与诸如其它制品中的桥梁、管道的腐蚀有关。

在本发明的一个方面，利用本发明的工艺方法可改善含有铝、铜或铅的基底的抗破裂和抗氧化性。例如，专门用于电池生产中的铅易腐蚀，从而导致破裂例如晶间腐蚀。利用本发明的工艺方法可促进铝、铜和铅基底的晶粒生长并减小表面缺陷的影响。无需与任何理论或解释结合，据信，按照本发明工艺方法在这三种基底上形成的矿物层的晶格结构可以是部分聚合的硅酸盐。这些晶格可掺合焦硅酸盐结构或者链型硅酸盐（例如辉石）。部分聚合的硅酸盐晶格具有不脆化的结构硬度。为了获得稳定的部分聚合的晶格，金属阳离子优选地占据了晶格，以便提供电荷稳定性。铝代替硅，具有独特的占据八面体位置或四面体位置的能力。三价铝需要额外的金属阳离子来代替四价硅。在应用铅的情形中，额外的阳离子可包括二价铅离子。

在本发明的一个方面，通过将电镀锌板（例如锌表面）置于硅酸钠水溶液中而进行电涂布。置于硅酸盐溶液内之后，通过采用相当低的电压电位（例如根据所需的电流密度具有大约1—大约24伏）和低电流来沉积含有硅酸盐的矿物涂层或薄膜。在12伏的恒压下电流密度在大约0.7A/in²—大约0.1A/in²的范围内。通常，在半制品/阴极释放出氢气，而在阳极释放出氧气。

在本发明的一个方面，该半制品最初用作阳极，然后电转换成阴极。通过脉冲电压，可现场（在与电解媒介作用之前）预处理该半制品。脉冲还可增大在半制品上形成的膜或层的厚度。如果需要的话，掺杂剂（例如阳离子）可存在于电解质中并通过在矿化之前或矿化之后进行脉冲而沉积在表面上。

在本发明的另一方面，金属表面（例如锌、铝、镁、钢、铅以及这些金属的合金）可任选地进行预处理。“预处理”的意思是指，调节金属表面的分段或连续工艺，以进行清洁和调节该表面，从而易于被例如含有矿物或硅酸盐的涂层所接受，本发明的工艺方法可用作制备耐腐蚀的成卷钢材的连续工艺中的一个步骤。该预处理是金属表面和在该表面上将形成的含有矿物的涂层/薄膜的预期官能度共同作用的结果。适当的预处理的例子包括至少一种清洁方法例如超声清洁、激活、加热、脱脂、

酸浸、脱氧、喷玻璃珠处理、喷砂处理和漂洗。一种合适的钢材预处理工艺包括：

- 1) 在 Metal Prep 79(Parker Amchem)的 3: 1 稀释液中浸渍 2 分钟,
- 2) 二次去离子水漂洗,
- 3) 在 pH14 的氢氧化钠溶液中浸渍 10 秒钟,
- 4) 去除过量的溶液并进行空气干燥,
- 5) 在 50%的过氧化氢溶液中浸渍 5 分钟,
- 6) 去除过量的溶液并进行空气干燥。

在本发明的另一方面，通过阳极清洁表面而对该金属表面进行预处理。通过将半制品或基底浸渍到含有其它清洁剂中的硅酸盐、氢氧化物、磷酸盐、碳酸盐的介质内可完成这样的清洁。通过用半制品作为 DC 电池中的阳极并将电流保持在大约 10A/ft²—大约 150A/ft² 的范围内，该工艺可产生氧气。氧气搅动半制品的表面，同时氧化基底的表面。通过利用常规的振动设备还可机械搅动该表面。如果需要的话，通过物理引进这些气体例如用于加入气体的其它方式中的发泡、浸入，可增大在矿物层形成的过程中所存在的氧气或其它气体的量。

在本发明的进一步预处理方面，使半制品暴露于作为阳极的本发明的硅酸盐介质内，借此清洁该半制品（例如去除天然生成的化合物）。然后使该半制品转换成阴极并按照本发明的方法进行预处理。

在本发明的又一方面，使硅酸盐介质改性，以便包括至少一种掺杂剂材料。掺杂剂的量根据掺杂剂的性质和所需的结果而改变。通常，掺杂剂的量在大约 0.001 wt.%—大约 5 wt.%（或者更高，只要对电解质没有不利影响即可）的范围内。合适的掺杂剂的例子包括从以下物质构成的组合中选择的至少一员：以下这些元素的水溶性盐类、氧化物和前体：钨、钼、铬、钛（钛酸盐）、锆石、钒、磷、铝（铝酸盐）、铁（例如氯化铁）、硼（硼酸盐）、铋、镓、碲、锗、铋、铌（也称作铌（Columbium））、镁和锰、硫、锆（锆酸盐），还有这些物质的混合物，并且经常包括铝和铁的盐类及氧化物。该掺杂剂至少包括以下物质中的一种：钼酸、氟钛酸及其盐类（例如氢氟化钛、氟钛酸氨、氟硅酸氨和氟钛酸钠）；氟锆酸及其盐类（例如 H₂ZrF₆、(NH)₂ZrF₆ 和 Na₂ZrF₆）。或者是，该掺杂剂包括至少一种基本上水不溶性材料例如电泳运送的聚合物、PTFE、氮化硼、碳化硅、氮化硅、氮化铝、碳化钛、金刚石、二硼化钛、氮化钨、金属氧化物（例如氧化铈）、粉末金属和金属的前体（诸如锌）。

上述的掺杂剂可用于增大矿物层的形成速度、改进最终形成的层的化学和/或物

理性质、用作含有电解质或硅酸盐的介质的稀释剂。这些掺杂剂的例子是其他金属和卤素源中的铁盐（氯化亚铁、硫酸亚铁、硝酸亚铁）、氟化铝、氟硅酸盐（例如 K_2SiF_6 ）、氟铝酸盐（例如氟铝酸钾诸如 $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ ）、这些物质的混合物。可以在电沉积之前的预处理步骤、电沉积之后的后处理步骤（例如漂洗）和/或通过改变掺杂剂溶液和硅酸盐溶液的电解接触（如果硅酸盐不与掺杂剂（例如一种或多种水溶性掺杂剂）形成稳定溶液的话），而将掺杂剂材料引入到金属或导电表面上。电解质溶液中存在掺杂剂可导致在金属或导电表面上形成特制表面，例如含有铝酸盐的硅酸钠水溶液可用来形成含有硅和铝的氧化物的薄层。也就是说，至少一种掺杂剂（例如锌）可与至少一种含硅的物质（例如矿物）共同沉积在基底上。

而且，通过掺合至少一种掺杂剂可改进上述的漂洗剂。该掺杂剂可与处理过的表面发生作用或反应。如果需要的话，该掺杂剂可分散在合适的介质（例如水）中并用作漂洗剂。

通过加入水/极性载体分散或溶解的聚合物可改进硅酸盐介质，并且在一些情形中，电沉积溶液本身就是具有预定黏度的可流动的凝胶。如果使用的话，聚合物或水分散的材料通常在大约 0wt.%-大约 10wt.% 的范围内。可用于硅酸盐介质中的聚合物或水分散的材料例子包括从以下物质构成的组合中选择的至少一员：丙烯酸共聚物（商业上所提供的，商品名为 Carbopol）、羟乙基纤维素、黏土（例如皂土）、火成二氧化硅、包括硅酸钠的溶液（在商业上作为 JS2030S 由 MacDermid 提供）。合适的组合物是包括大约 3 wt.% N-级硅酸钠溶液（PQ Corp）、任选的大约 0.5wt.% 的 Carbopol EZ-2（BF Goodrich）、大约 5wt.%-大约 10wt.% 的火成二氧化硅以及这些物质的混合物的含水组合物。另外，可用水分散的聚合物例如聚氨基甲酸乙酯来填充含水的硅酸盐溶液，以便电沉积矿物-聚合物组合物涂料。通过利用可与矿物阴离子和/或一种或多种掺杂剂共同沉积的阳极材料作为离子源，还可改进电沉积溶液的特性。掺杂剂可用于提供电沉积矿物层的额外厚度。

通过加入至少一种稀释剂或电解质还可改性硅酸盐介质。合适的稀释剂的例子包括从以下物质构成的组合中选择的至少一员：硫酸钠、表面活性剂、消泡剂、色料/染料。该稀释剂（例如硫酸钠）可用来改善电解液的导电性、减小进入硅酸盐介质中的污染物的作用、减少电解液泡。当稀释剂用作消泡剂时，所用的电解质的量通常少于 5 wt.%，例如在大约 1-大约 2wt.% 的范围内。影响电解液或电解质的导电性的稀释剂的量一般为大约 0wt.%-大约 20wt.%。

以下列出的是为了获得所需的含有矿物的涂层而用于修整本发明的工艺方法的参数:

- 1、电压
- 2、电流密度
- 3、装置或槽
- 4、沉积时间
- 5、工艺过程中的程序化电流和电压变化
- 6、硅酸盐溶液的浓度
- 7、溶液中的阴例子的种类和浓度
- 8、溶液中的阳例子的种类和浓度
- 9、阳极的组成/表面积
- 10、阴极的组成/表面积
- 11、温度
- 12、压力
- 13、表面活性剂的种类和浓度

以上参数的具体范围取决于待处理的基底以及预计沉积的组合物。通常, 电解质电解液的温度在大约 25-大约 95C (例如大约 75C) 的范围内, 电压为大约 6-24 伏, 电解质溶液的浓度为大约 5 wt.%-大约 15wt.%的硅酸盐, 电流密度在大约 0.025A/in² 和大于 0.60A/in² 的范围内, 与电解质的接触时间为大约 10 秒钟-大约 50 分钟并且通常为大约 1-大约 15 分钟, 阳极与阴极表面积的比例为大约 0.5:1-大约 2:1。第 1、2、7 和 8 项对于修整涂层的化学和物理特性是特别有效的。也就是说, 第 1 和 2 项可影响沉积时间和涂层的厚度, 而第 7 和 8 项可用来引入赋予涂层所需的化学性质的掺杂剂。不同类型的阴阳离子可包括从以下物质构成的组合中选择的至少一员: 第一族金属、第二族金属、过渡和稀土金属氧化物、氧化阴离子 (例如钼酸、磷酸、钛酸、氮化硼、碳化硅、氮化铝、氮化硅)、这些物质的混合物。

典型的工艺条件将提供在阴极释放氢气、在阳极释放氧气的环境。无需结合任何理论或解释, 据信, 氢气的释放可使待处理的表面 pH 相当高。还据信, 氧气减少或消失的环境以及高的 pH 可使被处理的基底表面发生作用或反应。还据信, 锌可用作氢气的屏障, 借此减小 (如果不消除的话) 实施本发明的工艺方法所导致的氢气脆化。

通过应用在传统上与电镀工艺有关的装置和方法可改进本发明的工艺方法。这些方法例子包括脉冲电镀、卧式电镀系统、转筒、齿条、将电解质改性剂加入到含有硅酸盐的介质中、应用具有电解液的膜。

通过改变阳极的组成可改进本发明的工艺方法。合适的阳极的例子包括石墨、铂、锌、铁、钢、氧化铌、氧化铍、钽、铌、钛、镍、Monel[®]合金、钯、这些物质的合金。阳极可包括在第二例如镀铂的钛或者铂衬里的铌筛网上衬里的第一材料。该阳极可具有任何适宜的结构例如邻近转筒电镀系统的筛网。在有些情形中，阳极（例如铁或镍）可将离子释放到能够掺合到矿物层内的电解质电解液中。通常，ppm级浓度的阳极离子足以影响矿物层的组成。如果需要尺寸不变的阳极，那么可采用铂衬里或电镀的铌。在尺寸不变的阳极需要清洁的情形中，大多数情况下，可利用氢氧化钠溶液清洁阳极。通过利用热量和/或电流可增强阳极的清洁。

可在任何适宜的装置中实施本发明的工艺方法。合适装置的例子包括电镀金属中常规使用的其他装置中的齿条和转筒电镀、涂刷电镀、卧式电镀、连续长度。通过参照附图将更好地理解本发明的工艺方法的某些方面。现在参照图 2，图 2 是采用本发明的电解方法的一个方面的一个工艺的示意图。在分批或连续的工艺过程中实施图 2 所示的工艺。可利用酸（例如盐酸或柠檬酸）清洁具有待处理的金属表面的制品（或半制品）（如果需要的话），然后用水进行漂洗并用碱（例如氢氧化钠）漂洗，再用水漂洗。如果必要的话，可重复该清洁和漂洗步骤。如果需要的话，可用常规的超声清洁装置代替酸/碱清洁步骤。然后对该半制品进行本发明的电解方法，借此在至少一部分半制品表面上形成矿物层。从电解环境中拿出该半制品，然后干燥并用水漂洗，通过漂洗可除去例如包括诸如二氧化硅和/或碳酸钠的薄层。

无论是否漂洗半制品，本发明的工艺方法不用铬酸盐（六价或三价）也可提供改进的耐腐蚀性。当用本发明的工艺方法处理锌表面时，可减小锌的厚度（或总量），同时获得等效的（如果没有改进的话）耐腐蚀性。例如，当将钢制品在镀锌的环境中暴露大约 2.5-大约 30 分钟，然后在本发明的工艺中暴露大约 2.5-大约 30 分钟时，在大约 24 小时-大约 120 小时（当按照 ASTM B-117 进行测试时）首先出现白锈，而在大约 100-大约 800 小时出现红锈破损。结果，本发明的工艺方法可修整锌的用量，以达到所需的耐腐蚀水平。如果需要的话，通过施加至少一种面漆可进一步改进耐腐蚀性。

与常规的铬酸盐工艺（六价或三价）相比，本发明的工艺方法还提供了改进的

转矩张力特性。Wilson-Garner M10 用常规的铬酸锌和铬黄酸来处理,并按照本发明的工艺方法进行处理。以大约20,000-大约42,300牛顿的力、按照试验方案USCAR-11来测试这些螺栓的转矩张力。常规的铬酸锌/黄处理的螺栓的峰转矩的标准偏差大约为5.57Nm(具有大约33.4的 $3-\delta$ 范围),而按照本发明的工艺方法处理的螺栓的峰转矩的标准偏差大约为2.56Nm(具有大约15.4的 $3-\delta$ 范围)。

根据由本发明的工艺方法处理的半制品的预计用途,可用第二涂层或薄层来涂布该半制品。或者是,先漂洗(如上所述)处理过的半制品,然后用第二涂层或薄层进行涂布。这些第二涂层或薄层的例子包括以下一种或多种:丙烯酸涂层(例如IRILAC[®])、硅烷(包括具有胺、丙烯酸和脂肪环氧官能团的那些硅烷)、胶乳、氨基甲酸乙酯、环氧类、硅氧烷类、醇酸类、苯氧树脂类(粉末和液体形式)、辐射固化的涂层(例如紫外线固化的涂层)、天然漆、紫胶、亚麻油。第二涂层是溶剂或水性系统。通过利用任何适宜的常规方法(例如浸渍、浸渍-离心涂布技术、喷涂)可施加第二涂层。利用任何适宜的方法(例如紫外线暴露、加热、在外界环境条件下进行干燥)可固化该第二涂层。紫外线固化涂布的例子在U.S.6,174,932和6,057,382中有所描述,这两篇文献在此作为参考并入本文。通常,在施加面漆之前用去离子水、硅烷或碳酸酯中的至少一种来漂洗由本发明的工艺方法形成的表面。该第二涂层可提供广泛范围的特性例如改善对下面的矿物层的耐腐蚀性、减小转矩张力、暂时涂布以便运送处理过的半制品、装饰性成品,还有静态散逸、电子屏蔽、氢和/或原子氧屏障。有或无第二涂层的涂有矿物的半制品可用作最终的产品或者是用来制造另一制品的部件。

无需结合任何理论或解释,可在矿物上形成含有二氧化硅的薄层。含有二氧化硅的薄层可进行化学或物理改性并用做中间层或结层。该结层可用来增强对接触结层的其他材料中的漆料、涂料、金属、玻璃的结合力。通过使含有二氧化硅的顶层与一种或多种材料结合可获得这一点,其中这些材料含有可与二氧化硅或氢氧化硅反应的其他官能团中的烷基、氟、乙烯基、包括环氧和粉末漆系统两部分的环氧、硅烷、羟基、氨基、这些基团的混合物。或者是,通过利用常规的清洁方法(例如用去离子水漂洗)可去除这一含有二氧化硅的薄层。与100-500埃的矿物层相比,含有二氧化硅的结层相当薄,而矿物总厚度可达1500-2500埃厚。如果需要的话,通过采用以上所述的后处理方法(例如暴露于至少一种碳酸酯或酸源中)可化学和/或物理改性这一含有二氧化硅的薄层。然后使该后处理的表面与至少一种上述第二

涂层（例如热固型环氧）接触。

另一方面，有或无上述二氧化硅的矿物层可用作一种或多种第二涂层（例如含有硅烷的第二涂层）的中间层或结层。可补充本发明的这些第二涂层和方法的例子在 U.S.5,759,629;5,750,197;5,539,031;5,498,481;5,478,655;5,455,080;以及 5,433,976 中有所描述。这些美国专利的公开文本在此作为参考并入本文。例如，通过采用结合有矿物表面的包括至少一种合适的硅烷的第二涂层可改善对金属基底的耐腐蚀性。合适的硅烷的例子包括从以下物质构成的组合中选择的至少一员：其他有机官能硅烷中的 4-邻-乙基-硅酸盐（TEOS）、双-1,2-（三乙氧甲硅基）乙烷（BSTE）、乙烯基硅烷或氨丙基硅烷、环氧硅烷、烷氧基硅烷。硅烷可与矿化表面结合，然后硅烷可以固化，借此提供用于接收外涂层或薄层的保护性面涂层或一个表面。在一些情形中，需要依次施加这些硅烷。例如，可处理钢基底（例如紧固器）以形成矿物层，然后干燥并在去离子水中漂洗，其次用 5% 的 BSTE 溶液涂布，用 5% 的乙烯基硅烷溶液再进行涂布，并用热固性环氧漆（Morton 的 Corvel 10-1002）进行粉末涂布，总厚达 2 密耳。用硬质合金尖划这个钢基底，并使其在 ASTM B117 盐雾中暴露 500 小时。暴露之后，拿出该基底并漂洗，然后干燥 1 小时。利用刮具，刮去该划痕，除掉由于下切的任何漆料，并测量剩余的缝隙。所测的基底显示出除了该划痕之外没有可测的缝隙。

本发明的工艺方法形成了对外涂层或薄层（例如第二涂层）具有改进的粘合性的表面。合适的外涂层的例子包括从以下物质构成的组合中选择的至少一员：丙烯酸、e-涂层、胶乳、氨基甲酸乙酯、硅烷（例如其他硅烷中的 TEOS、MEOS）、氟聚合物类、醇酸类、硅氧烷类、聚酯类、油类、凝胶类、润滑脂。合适环氧的例子包括由 Magni Group 提供的作为 B17 或 B18 面漆的涂料，例如，镀锌制品已经按照本发明的方法进行处理并与至少一种硅烷和/或锆碳酸氨接触，然后用热固型环氧（Magni B18）面涂，借此形成不含铬酸盐的耐腐蚀制品。通过选择合适的漂洗剂、施加到矿物上的第二或外涂层，无需铬酸化或磷酸化就可获得耐腐蚀型制品。这种选择可减少对含有铁的表面进行镀锌的锌的使用，例如矿化一个钢表面，然后用含有硅烷的涂层和包括环氧的外涂层进行涂布。

无需结合任何理论或解释，据信，本发明的工艺方法形成了可释放或提供水或相关部分的表面。这些部分可在所覆盖的漂洗、封闭或面漆固化时发生的水解或缩合反应中沉淀。这种沉淀提高了该表面与所覆盖的固化涂层之间的粘结结合强度。

由本发明的工艺方法形成的表面还可用于其他应用中的玻璃涂布、玻璃-金属封接、密封的中间层或结层，其中希望在金属基底与玻璃层或制品之间有一个连接或结合。本发明的表面可用于接收熔融玻璃（例如其他玻璃中的硼硅酸盐、磷酸盐），同时保护下面的金属基底并形成密封。

本发明的工艺方法可提供改善处理过的基底与黏合剂之间的粘结性的表面。黏合剂的例子包括从以下物质构成的组合中选择的至少一员：热金属（例如从以下物质构成的组合中选择的至少一员：聚酰胺、聚酰亚胺、丁基、丙烯酸改性的化合物、马来酐改性的乙基乙烯基酯、马来酐改性的聚乙烯、羟基端结的乙基乙烯基酯、羰基端结的乙基乙烯基酯、酸性三元共聚物乙基乙烯基酯、乙烯丙烯酸酯）、单相系统（例如二氰胺固化的环氧类、聚酰胺固化的系统、路易斯酸固化的系统、聚硫化物、湿固化聚氨酯）、两相系统（例如环氧类、激活的丙烯酸酯聚硫化物、聚氨酯）。通过采用黏合剂可将具有按照本发明的工艺方法处理的表面的两个金属基底粘连到一起。或者是，可将具有本发明的表面的一个基底粘合到另一种材料上，例如使处理过的金属与其他表面中的塑料、陶瓷、玻璃粘连。在一个特定方面，该基底包括一个自动钩接，其中黏合剂位于钩内。

由本发明的工艺方法形成的表面与聚合物材料之间的改进的黏结或粘合特性允许形成声波和机械阻抑器例如其他制品中的约束阻抑器（诸如在 U.S.5,678,826 中所描述的,该文献在此作为参考并入本文）、发动机安装架、桥/建筑轴承、HVAC 消声器、高速路/机场音障。改善夹在阻抑器金属板之间的粘合弹性材料之间的结合性的能力减少了声的传输、提高了这些板的形成能力、减小了工艺偏差。这些金属板可包括任何适宜的金属例如其他材料中的 304 钢、不锈钢、铝、冷轧钢、锌合金、热浸锌或电镀锌。能够与本发明的表面结合并且又与下面的金属基底结合的聚合物的例子包括任何适宜的材料例如其他聚合物中的氯丁橡胶、EPDM、SBR、EPDM。本发明的表面还可提供高弹体-金属的结合（在 U.S.5,942,333 中有所描述，该文献在此作为参考并入本文）。

本发明的工艺方法可利用掺杂剂、漂洗剂和/或封闭剂来提供具有改善的耐热和耐用性的表面。这样的表面可用于其他应用中的齿轮（例如传输）、粉末金属制品、排气系统（包括支管）、金属铺装的地面/格栅、加热部件，其中希望改善金属表面的电阻。

在本发明的另一方面，可利用本发明的工艺方法产生减小（如果没有消除的话）

熔融金属粘合性（例如通过减少金属间的形成）的表面。无需结合任何理论或解释，据信，本发明的工艺方法在制品或部件上提供了能够与熔融金属发生作用或反应借此减小对大量制品的粘合力烧蚀的和/或反应膜或涂层。例如，本发明的工艺方法可在基底上提供硅酸铁或硅酸锌膜或涂层，以便从熔融金属（例如熔融铝或镁）中屏蔽或分离出该基底。通过施加包括二氧化硅（例如在暴露于熔融金属中时可用作烧蚀剂）的额外涂层可提高该膜或涂层的效率。在其他用途中，在锌核上模铸铝或镁、在模铸用于电子部件的铝时，需要抑制熔融金属粘合的能力。通过施加以上所述的面漆例如其他物质中的 Magni B18、丙烯酸、聚酯，可进一步减小熔融金属的粘合力。通过施加耐热材料例如胶态硅石（例如 Ludox®），可使面漆改性（例如更加耐热）。

虽然以上描述特别强调在金属表面上形成含有矿物的薄层，但是本发明的工艺方法可与常规金属的前或后处理和/或成品实践结合或替代。常规的后涂布烘烤法在其他改进中可用来改性矿物层的物理性质，除去水和/或氢气。本发明的矿物层可用来保护金属成品免受腐蚀，借此替代常规的磷酸化工艺，例如，在汽车金属成品的情形中，利用本发明的工艺方法而不用磷酸盐和铬酸盐并且在施加涂层例如 E-涂层之前采用本发明的工艺方法。而且，用含有可溶性硅酸盐的聚氨酯基的水溶液来代替上述的矿物水溶液，并且该矿物水溶液可用来代替所谓的汽车 E-涂层和/或粉末漆工艺。矿物形成工艺可用来增强电子部件例如电机轴的耐腐蚀性（正如例 10-11 所证实的）。本发明的工艺方法还可用于实际不限的最终用途例如常规的电镀工艺中以及适合于现场服务。例如，可利用本发明的含有矿物的涂层来制造耐腐蚀性金属产品，该产品在传统上利用锌作为保护涂层，这些产品包括诸如许多其他最终用途中的汽车主体和部件、筒式粮仓、桥。而且，根据矿物沉积液中所存在的掺杂剂及其浓度，本发明的工艺方法可在诸如金属或导电表面产生微电子膜，从而提供增强的电/磁（例如其他性质中的 EMI 屏蔽、减小的电连接器的腐蚀性、减少由不同的金属接触而导致的腐蚀）性和耐腐蚀性，或者经受得住紫外线和含有单原子氧的环境例如外界。

以下例子是为了阐述本发明的某些方面，并且应该理解，这样的例子并不限定本发明的范围（正如后面所附的权利要求书所限定的）。以下例子中的 x-射线光电子光谱学数据证实了在矿化层内存在独特的焦硅酸盐物种，例如 ESCA 测定原子的光电子结合能，从而测定结合特性。

例 1

本例中采用以下的装置和材料:

- 标准的电镀锌试验板, ACT 实验室
- 10% (按重量计) 的 N-级硅酸钠溶液
- 12 伏的 EverReady 电池
- 1.5 伏的 Ray-O-Vac Heavy Duty Dry Cell Battery
- 三重 RMS 数字万用表
- 30 μ F 的电容器
- 29.8k Ω 的电容器

图 1 示出了用于实施该例的电路和装置的示意图。现在参照图 1, 使上述的实验板与含有 10% 钠矿物和去离子水的溶液接触。使电流以图 1 所示的方式流过该电路和溶液。该实验板在外界环境条件下暴露 74 小时。该实验板的目视检查表明, 在实验板上沉积有浅灰色的涂层或薄膜。

为了确定由含有矿物的涂层所提供的耐腐蚀性, 按照 ASTM 规程 No. B117 测试被涂布的实验板。用带覆盖实验板的截面, 从而仅仅暴露被涂布的区域, 其后将该板置于盐雾中。为了进行比较, 下述板也按照 ASTM 规程 No. B117 进行测试, 1) 裸电镀锌板, 以及 2) 在 10% 的钠矿物溶液中浸湿 70 小时的裸电镀锌板。另外, 将裸磷酸锌涂布的钢板 (ACT B952, no Parcolene) 和裸磷酸铁涂布的钢板 (ACT B1000, no Parcolene) 置于盐雾中, 以便作为参比。

以下表中列出了 ASTM 规程的结果

板描述	在 B117 盐雾中的小时数
磷酸锌涂布的钢	1
磷酸铁涂布的钢	1
标准的裸电镀锌板	≈ 120
用钠矿物浸湿的标准板	≈ 120
本发明的涂布阴极	240+

以上的表指示出, 本发明形成了可明显改进耐腐蚀性的涂层或薄膜。还表明, 该工艺方法已经导致延长电镀锌金属基底和表面的寿命的抗腐蚀膜的形成。

按照常规的技术、在下述条件下在锌表面上进行 ESCA 分析:

ESCA 的分析条件:

仪器	物理电子型号为 5701 的 Lsci
X-射线源	单色铝
源功率	350 瓦
分析区域	2mm x 0.8mm
出口角	50°
电子受光角	±70°
电荷中和	电子读数电子枪
电荷校正	在 284.6 eV 下 1s 光谱中的 C- (C,H)

*出口角是样品板与电子分析仪透镜之间的角度。

利用硅烷的光电子结合能使在阴极上形成的矿化层内所形成的物种的性质特征化。利用 Si (2p) 光电子的 102.1 eV 的结合能将该物种鉴定为由于钠离子的存在而改性的焦硅酸锌。

例 2

本例描述了在与例 1 相比增大的电压和电流下来实施本发明的电沉积工艺。

在电沉积之前，对阴极板进行预老化工艺：

- 1) 在 3:1 稀释的 Metal Prep 79 (Parker Amchem) 中浸渍 2 分钟，
- 2) 二次去离子水漂洗，
- 3) 在 pH14 的氢氧化钠溶液中浸渍 10 秒钟，
- 4) 除去过量的溶液并进行空气干燥，
- 5) 在 50%的过氧化氢溶液中浸渍 5 分钟，
- 6) 除去过量的溶液并进行空气干燥。

使电源与包括塑料杯的电沉积槽相连，该塑料杯装有两个标准的 ACT 冷轧钢（清洁，未抛光）试验板。将试验板的一端浸渍在含有 10% N-级钠矿物 (PQ Corp.) 的去离子水溶液中每一板的浸渍面积（1 侧）大约为 3 英寸 x4 英寸（12 平方英寸），而阳极与阴极的比例为 1:1。这些板直接与 DC 电源相连并施加 6 伏的电压长达 1 小时。最后的电流在大约 0.7-1.9 安培的范围内。最后的电流密度在 0.05-0.16 安培/平方英寸的范围内。

电解过程之后，在外界环境条件下干燥该涂布板，然后按照 ASTM 试验 No.D2247 评估该板的耐湿性：即目视监测腐蚀活性直到在 5%的板表面区域上出现红锈为止。这些涂布试验板持续 25 小时才首次出现红锈并且持续 120 小时才出现

5%的红锈。在对比中，常规的铁和锌磷酸化的钢板在 ASTM D2247 湿度暴露中持续 7 小时才首次出现腐蚀并且红锈多达 5%。因此，上述例子表明，本发明的工艺方法能够提供比铁和锌磷酸化钢板更好的耐腐蚀性。

例 3

利用商业上的铅护套制备两个铅板并在 6M 的 HCl 中清洁 25 分钟。然后将清洁的铅板置于含有 1wt.% N-级硅酸钠（由 PQ Corporation 提供）的溶液中。

使一个铅板作为阳极与 DC 电源相连，而另一个铅板作为阴极。最初施加 20 伏的电位以便产生 0.9-1.3 安培的电流。大约 75 分钟之后，将这些板从硅酸钠溶液中拿出并用去离子水进行漂洗。

在铅表面上进行 ESCA 分析。利用硅烷的光电子结合能使在矿化层内所形成的物种的性质特征化。利用 Si (2p) 光电子的 102.1 eV 的结合能将该物种鉴定为由于钠离子的存在而改性的焦硅酸铅。

例 4

本例证实在铝基底上形成一个矿物层。利用与例 1 中相同的装置，使铝取样管 (3"x 6") 反应，以形成金属硅酸盐表面。采用两个不同的铝合金 (Al2024 和 Al7075)。在对这些板进行电解工艺之前，利用以下表 A 中所列的方法制备每个板。用溶剂醇洗涤每个板以除去任何过量的污物和油类。用 Alumiprep 33 清洁这些板或者对这些板进行阴离子清洁或者两种方法都采用。这两种清洁方式是为了去除过量的氧化铝。可如下完成阴离子清洁：将工作板作为阳极放入含有 5% 的 NaOH、2.4% 的 Na₂CO₃、2% 的 Na₂SiO₃、0.6% 的 Na₃PO₄ 的水溶液中，并施加一个电位以便将穿过试验板浸渍区域的 100mA/cm² 的电流密度保持 1 分钟。

一旦清洁该板，就将其放入充有 800mL 溶液的 1 升烧杯内。利用去离子水和以下表中所示的内容物制备电解液。利用电线将该板连接到 DC 电源的负线头上，而将另一板连接到正线头上。这两个板彼此间隔 2 英寸。将电位设定在该表中所示的电压上并且槽工作 1 小时。

表 A

例子	A	B	C	D	E	F	G	H
合金类型	2024	2024	2024	2024	7075	7075	7075	7075
阴离子清洁	是	是	否	否	是	是	否	否

酸洗	是	是	是	是	是	是	是	是
电解液								
Na ₂ SiO ₃	1%	10%	1%	10%	1%	10%	1%	10%
H ₂ O ₂	1%	0%	0%	1%	1%	0%	0%	1%
电位	12V	18V	12V	18V	12V	18V	12V	18V

利用 ESCA 来分析每个基底的表面。所测的每个样品表示出二氧化硅和金属硅酸盐的混合物。无需结合任何理论或解释，据信，金属硅酸盐是表面的金属阳离子与涂层的碱性硅酸盐之间的反应结果。还据信，二氧化硅是来自该反应的过量硅酸盐或者来自涂层去除工艺的沉淀二氧化硅的产物。利用在较低的 102eV（一般在 102.1-103.6eV 之间）范围内的 Si (2p) 结合能 (BE) 指示出该金属硅酸盐。所得到的光谱在代表金属硅酸盐和二氧化硅的范围内的去褶合显色结合能上显示出重叠的峰。

例 5

本例描述了用于产生含有硅酸盐的介质的另一种浸渍。

利用将 5%的硅酸钠与 10%的发烟二氧化硅混合而制备的含水凝胶来涂布冷轧钢板。用试剂醇洗涤一块板，而在磷酸盐基金属制备液中洗涤另一块板，然后实施氢氧化钠洗涤和过氧化氢电解液。通过利用 DC 电源将正线头连接到钢板上、将负线头连接到用玻璃棉包裹的铂线上，来建立该装置。该装置可模拟涂刷电镀操作。将“刷子”浸渍在凝胶溶液中以便完全饱和。将电位设定在 12V 并且用刷子将凝胶涂到板上。当刷子在板的表面上通过时，可看到有氢气释放出来。涂刷凝胶 5 分钟，然后用去离子水洗涤该板，以除去任何过量的凝胶和未反应的硅酸盐。

利用 ESCA 来分析每个钢板的表面。ESCA 检测金属基底与电解工艺所造就的环境之间的反应产物。所测的每个样品指示出二氧化硅和金属硅酸盐的混合物。金属硅酸盐是表面的金属阳离子与涂层的碱性硅酸盐之间的反应结果。二氧化硅是来自该反应的过量硅酸盐或者来自涂层去除工艺的沉淀二氧化硅的产物。利用在较低的 102eV（一般在 102.1-102.3eV 之间）范围内的 Si (2p) 结合能 (BE) 指示出该金属硅酸盐。利用 103.3-103.6eV 之间的 Si (2p) BE 可看到二氧化硅。所得到的光谱在代表金属硅酸盐和二氧化硅的范围内的去褶合显色结合能上显示出重叠的峰。

例 6

利用与例 1 中相同的装置，使冷轧钢取样管（ACT 实验室）反应，以形成金属硅酸盐表面。在对这些板进行电解工艺之前，利用以下表 B 中所列的方法制备每个板。用试剂醇洗涤每个板以除去任何过量的污物和油类。用 Metalprep 79（Parker Amchem）清洁这些板或者对这些板进行阴离子清洁或者两种方法都采用。这两种清洁方式是为了去除过量的金属氧化物。可如下完成阴离子清洁：将工作板作为阳极放入含有 5% 的 NaOH、2.4% 的 Na₂CO₃、2% 的 Na₂SiO₃、0.6% 的 Na₃PO₄ 的水溶液中，并施加一个电位以便将穿过试验板浸渍区域的 100mA/cm² 的电流密度保持 1 分钟。

一旦清洁该板，就将其放入充有 800mL 溶液的 1 升烧杯内。利用去离子水和以下表中所示的内容物制备电解液。利用电线将该板连接到 DC 电源的负线头上，而将另一板连接到正线头上。这两个板彼此间隔 2 英寸。将电位设定在该表中所示的电压上并且槽工作 1 小时。

表 B

例子	AA	BB	CC	DD	EE
基底类型	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS
阴离子清洁	否	是	否	否	否
酸洗	是	是	是	是	是
电解液					
Na ₂ SiO ₃	1%	10%	1%	-	-
电位	14-24	6 (CV)	12V (CV)	-	-
电流密度 (mA/cm ²)	23 (CC)	23-10	85-48	-	-
B117	2 小时	1 小时	1 小时	0.25 小时	0.25 小时

¹ 冷轧钢对照物— 不对该板进行处理。

² 用磷酸盐处理的冷轧钢（ACT 实验室）— 不做进一步的处理。

使电解工艺作为恒电流或恒电压实验来进行，用表中的符号 CV 或 CC 来表示。恒电压实验将一恒电位施加到允许电流波动的槽上，而恒电流实验通过调节电位来

维持电流。利用 ASTM B117 测试板的抗腐蚀性。在 5% 的红锈表面覆盖度处测定出破损。

利用 ESCA 来分析每个基底的表面。ESCA 检测金属基底与电解工艺所造就的环境之间的反应产物。所测的每个样品指示出二氧化硅和金属硅酸盐的混合物。金属硅酸盐是表面的金属阳离子与涂层的碱性硅酸盐之间的反应结果。二氧化硅是来自该反应的过量硅酸盐或者来自涂层去除工艺的沉淀二氧化硅的产物。利用在较低的 102eV（一般在 102.1-102.3eV 之间）范围内的 Si (2p) 结合能 (BE) 指示出该金属硅酸盐。利用 103.3-103.6eV 之间的 Si (2p) BE 可看到二氧化硅。所得到的光谱在代表金属硅酸盐和二氧化硅的范围内的去褶合显色结合能上显示出重叠的峰。

例 7

利用与例 1 中相同的装置，使镀锌钢取样管 (EZG 60G ACT 实验室) 反应，以形成金属硅酸盐表面。在对这些板进行电解工艺之前，利用以下表 C 中所列的方法制备每个板。用试剂醇洗涤每个板以除去任何过量的污物和油类。

一旦清洁该板，就将其放入充有 800mL 溶液的 1 升烧杯内。利用去离子水和以下表中所示的内容物制备电解液。利用电线将该板连接到 DC 电源的负线头上，而将另一板连接到正线头上。这两个板彼此间隔 2 英寸。将电位设定在该表中所示的电压上并且槽工作 1 小时。

表 C

例子	A1	B2	C3	D5
基底类型	GS	GS	GS	GS
电解液				
Na ₂ SiO ₃	10%	1%	10%	-
电位 (V)	6 (CV)	10 (CV)	18 (CV)	-
电流密度 (mA/cm ²)	22-3	7-3	142-3	-
B117	336 小时	224 小时	216 小时	96 小时

¹镀锌钢对照物— 不对该板进行处理。

利用 ASTM B117 测试板的抗腐蚀性。在 5% 的红锈表面覆盖度处测定出破损。

利用 ESCA 来分析每个基底的表面。ESCA 检测金属基底与电解工艺所造就的环境之间的反应产物。所测的每个样品指示出二氧化硅和金属硅酸盐的混合物。金属硅酸盐是表面的金属阳离子与涂层的碱性硅酸盐之间的反应结果。二氧化硅是来自该反应的过量硅酸盐或者来自涂层去除工艺的沉淀二氧化硅的产物。利用在较低的 102eV（一般在 102.1-102.3eV 之间）范围内的 Si (2p) 结合能 (BE) 指示出该金属硅酸盐。利用 103.3-103.6eV 之间的 Si (2p) BE 可看到二氧化硅。所得到的光谱在代表金属硅酸盐和二氧化硅的范围内的去褶合显色结合能上显示出重叠的峰。

例 8

利用与例 1 中相同的装置，使铜取样管 (C110 Hard, Fullerton Metal) 反应，以形成金属化表面。在对这些板进行电解工艺之前，利用以下表 D 中所列的方法制备每个板。用试剂醇洗涤每个板以除去任何过量的污物和油类。

一旦清洁该板，就将其放入充有 800mL 溶液的 1 升烧杯内。利用去离子水和以下表中所示的内容物制备电解液。利用电线将该板连接到 DC 电源的负线头上，而将另一板连接到正线头上。这两个板彼此间隔 2 英寸。将电位设定在该表中所示的电压上并且槽工作 1 小时。

表 D

例子	AA1	BB2	CC3	DD4	EE5
基底类型	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
电解液					
Na ₂ SiO ₃	10%	10%	1%	1%	-
电位 (V)	12 (CV)	6 (CV)	6 (CV)	36 (CV)	-
电流密度 (mA/cm ²)	40-17	19-9	4-1	36-10	-
B117	11 小时	11 小时	5 小时	5 小时	2 小时

¹ 铜对照物— 不对该板进行处理。

利用 ASTM B117 测试板的抗腐蚀性。由于氧化铜的存在而测定出破损，而表

面上所出现的暗光雾指示出氧化铜的存在。

利用 ESCA 来分析每个基底的面。ESCA 检测金属基底与电解工艺所造就的环境之间的反应产物。所测的每个样品指示出二氧化硅和金属硅酸盐的混合物。金属硅酸盐是表面的金属阳离子与涂层的碱性硅酸盐之间的反应结果。二氧化硅是来自该反应的过量硅酸盐或者来自涂层去除工艺的沉淀二氧化硅的产物。利用在较低的 102eV（一般在 102.1-102.3eV 之间）范围内的 Si (2p) 结合能 (BE) 指示出该金属硅酸盐。利用 103.3-103.6eV 之间的 Si (2p) BE 可看到二氧化硅。所得到的光谱在代表金属硅酸盐和二氧化硅的范围内的去褶合显色结合能上显示出重叠的峰。

例 9

用 1 升烧杯建立一个电化学槽。该烧杯充有包括 10wt.% 的 N 硅酸钠溶液 (PQ Corp) 的硅酸钠溶液。通过将烧杯放入能控制温度的水浴中来调节该溶液的温度。利用冷轧钢取样管 (ACT 实验室, 3 x 6 英寸) 作为阳极和阴极的材料。将这两个板放入烧杯内, 使二者彼此面对间隔 1 英寸。将工作片作为阳极。使阳极和阴极与 DC 电源相连。下表中示出了电压、所用的溶液、电解时间、电流密度、温度和腐蚀性能。

表 E

样品 #	硅酸盐浓度 Wt%	浴温 °C	电压 伏	电流密度 mA/cm ²	浴时间 分钟	腐蚀时间 小时(B117)
A	10%	24	12	44-48	5	1
I-B	10%	24	12	49-55	5	2
I-C	10%	37	12	48-60	30	71
I-D	10%	39	12	53-68	30	5
I-F	10%	67	12	68-56	60	2
I-G	10%	64	12	70-51	60	75
I-H	NA	NA	NA	NA	NA	0.5

用去离子水漂洗这些板以除去任何过量的已经从电解液中抽出的硅酸盐。按照 ASTM B117 对这些板进行腐蚀性测试。记录在腐蚀室内这些板达到 5% 的红锈（正如通过目视观察所测定的）所花费的时间（如上表所示）。例 I-H 示出了没有进行任

何处理的同一钢板的腐蚀结果。

例 10

例 10、11 和 4 证实了本发明的一个特别方面，即，使并入电机内的钢轴具有耐腐蚀性。电机轴从 Emerson Electric Co. from St. Louis, Missouri 获得并用来支撑转子组件。测得轴的长度为 25cm、直径为 1.5cm，并且用商业上得到的钢材来制备这些轴。

电化学槽的建立与例 9 中类似，只是该槽的布置使其可容纳上述的钢电机轴。将该轴设立为阴极，而将两个冷轧钢板用做阳极，这两个板的布置使得每个板都在轴的相对两侧上。如下表所示调节电压和温度。表中还示出了阳极的电流密度。

表 F

样品 #	硅酸盐浓度 Wt%	浴温 °C	电压 伏	电流密度 mA/cm ²	浴时间 分钟	腐蚀时间 小时
II-A	10%	27	6	17-9	60	3
II-B	10%	60	12	49-35	60	7
II-C	10%	75	12	59-45	60	19
II-D	10%	93	12	99-63	60	24
II-F	10%	96	18	90-59	60	24
II-G	NA	NA	NA	NA	NA	21
II-H	NA	NA	NA	NA	NA	31

用去离子水漂洗这些轴以除去任何过量的已经从电解液中抽出的硅酸盐。由于处理，例 II-A 与例 II-B 至 II-F 相比没有显示出明显的颜色变化。例 II-B 显淡黄色/金色调。例 II-C 显淡兰色和淡珠光色。例 II-D 和 II-F 由于处理而显深兰色。按照 ASTM B117 对这些轴进行腐蚀性测试。记录在腐蚀室内这些板达到 5% 的红锈所花费的时间（如上表所示）。例 II-G 示出了没有进行任何处理的同一钢轴的腐蚀结果，而例 II-H 示出了具有商业上的磷酸锌涂层的同一钢轴的腐蚀结果。

例 11

用于处理钢轴的电化学槽的建立与例 10 中类似。电机轴从 Emerson Electric Co.

from St. Louis, Missouri 获得并用来支撑转子组件。测得轴的长度为 25cm、直径为 1.5cm，并且用商业上得到的钢材来制备这些轴。将该轴设立为阴极，而将两个冷轧钢板用做阳极，这两个板的布置使得每个板都在轴的相对两侧上。如下表所示调节电压和温度。表中还示出了阳极的电流密度。

表 G

样品 #	硅酸盐浓度 Wt%	浴温 °C	电压 伏	电流密度 mA/cm ²	浴时间 分钟	腐蚀时间 小时
III-A	10%	92	12	90-56	60	504
III-B	10%	73	12	50-44	60	552
III-C	NA	NA	NA	NA	NA	3
III-D	NA	NA	NA	NA	NA	3

用去离子水漂洗这些轴以除去任何过量的已经从电解液中抽出的硅酸盐。按照 ASTM B117 对这些板进行腐蚀性测试。记录在腐蚀室内这些轴达到 5% 的红锈覆盖度所花费的时间（如上表所示）。例 III-C 示出了没有进行任何处理的同一钢轴的腐蚀结果，而例 III-D 示出了具有商业上的磷酸锌涂层的同一钢轴的腐蚀结果。

例 12

用 1 升烧杯建立一个电化学槽。溶液充有包括 5、10 或 15wt.% 的 N 硅酸钠溶液（PQ Corporation）的硅酸钠溶液。通过将烧杯放入能控制温度的水浴中来调节该溶液的温度。利用冷轧钢取样管（ACT 实验室，3 x 6 英寸）作为阳极和阴极材料。将这两个板放入烧杯内，使二者彼此面对间隔 1 英寸。将工作片作为阳极。使阳极和阴极与 DC 电源相连。下表中示出了电压、所用的溶液、电解时间、通过阴极的电流密度、温度、阳极和阴极的尺寸比例，以及腐蚀性能。

表 H

样品 #	硅酸盐浓度 Wt%	浴温 °C	电压 伏	电流密度 mA/cm ²	A/C 比例	浴时间 分钟	腐蚀时间 小时(B117)
------	-----------	-------	------	-------------------------	--------	--------	---------------

IV-1	5	55	12	49-51	0.5	15	2
IV-2	5	55	18	107-90	2	45	1
IV-3	5	55	24	111-122	1	30	4
IV-4	5	75	12	86-52	2	45	2
IV-5	5	75	18	111-112	1	30	3
IV-6	5	75	24	140-134	0.5	15	2
IV-7	5	95	12	83-49	1	30	1
IV-8	5	95	18	129-69	0.5	15	1
IV-9	5	95	24	196-120	2	45	4
IV-10	10	55	12	101-53	2	30	3
IV-11	10	55	18	146-27	1	15	4
IV-12	10	55	24	252-186	0.5	45	7
IV-13	10	75	12	108-36	1	15	4
IV-14	10	75	18	212-163	0.5	45	4
IV-15	10	75	24	248-90	2	30	16
IV-16	10	95	12	168-161	0.5	45	4
IV-17	10	95	18	257-95	2	30	6
IV-18	10	95	24	273-75	1	15	4
IV-19	15	55	12	140-103	1	45	4
IV-20	15	55	18	202-87	0.5	30	4
IV-21	15	55	24	215-31	2	15	17
IV-22	15	75	12	174-86	0.5	30	17
IV-23	15	75	18	192-47	2	15	15
IV-24	15	75	24	273-251	1	45	4
IV-25	15	95	12	183-75	2	15	8
IV-26	15	95	18	273-212	1	45	4
IV-27	15	95	24	273-199	0.5	30	15
IV-28	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0.5

用去离子水漂洗这些板以除去任何过量的已经从电解液中抽出的硅酸盐。按照 ASTM B117 对这些板进行腐蚀性测试。记录在腐蚀室内这些板达到 5% 的红锈覆盖度所花费的时间（如上表所示）。例 IV-28 示出了没有进行任何处理的同一钢板的腐蚀结果。上表说明，利用浴中硅酸盐的浓度和升高的温度可增强腐蚀性能。还可在 15 分钟内实现抗腐蚀。利用较高的电流密度可进一步增强腐蚀性能。

例 13

用 1 升烧杯建立一个电化学槽。该溶液充有包括 10wt.% 的 N 硅酸钠溶液（PQ Corp）的硅酸钠溶液。通过将烧杯放入能控制温度的水浴中来调节该溶液的温度。利用镀锌钢取样管（ACT 实验室，3 x 6 英寸）作为阴极材料。利用锌板作为阳极材料。将这两个板放入烧杯内，使二者彼此面对间隔 1 英寸。将工作片作为阳极。使阳极和阴极与 DC 电源相连。下表中示出了电压、所用的溶液、电解时间、电流密度和腐蚀性能。

表 I

样品 #	硅酸盐浓度 Wt%	电压 伏	电流密度 mA/cm ²	浴时间 分钟	腐蚀 (W) 小时	腐蚀 (R) 小时
V-A	10%	6	33-1	60	16	168
V-B	10%	3	6.5-1	60	17	168
V-C	10%	18	107-8	60	22	276
V-D	10%	24	260-7	60	24	276
V-E	NA	NA	NA	NA	10	72

用去离子水漂洗这些板以除去任何过量的已经从电解液中抽出的硅酸盐。按照 ASTM B117 对这些板进行腐蚀性测试。将这些板显示出有锈斑和氧化锌形成时的时间表示为腐蚀(W)。记录在腐蚀室内这些板达到 5% 的红锈覆盖度所花费的时间（如上表所示出的腐蚀 (R)）。例 V-E 示出了没有进行任何处理的同一钢板的腐蚀结果。

例 14

用于处理钢轴的电化学槽的建立与例 10-12 中类似。电机轴从 Emerson Electric

Co. from St. Louis, Missouri 获得并用来支撑转子组件。测得轴的长度为25cm、直径为1.5cm，并且合金资料如以下表中所示。将该轴设立为阴极，而将两个冷轧钢板用做阳极，这两个板的布置使得每个板都在轴的相对两侧上。如下表所示调节电压和温度。表中还示出了阳极的电流密度。

表J

#	合金	硅酸盐浓度 Wt%	浴温 °C	电压 伏	电流密度 mA/cm ²	浴时间 分钟	腐蚀 小时
VI-A	1018	10%	75	12	94-66	30	16
VI-B	1018	10%	95	18	136-94	30	35
VI-C	1144	10%	75	12	109-75	30	9
VI-D	1144	10%	95	18	136-102	30	35
VI-F	1215	10%	75	12	92-52	30	16
VI-G	1215	10%	95	18	136-107	30	40

用去离子水漂洗这些轴以除去任何过量的已经从电解液中抽出的硅酸盐。按照ASTMB117对这些板进行腐蚀性测试。记录在腐蚀室内这些轴达到5%的红锈覆盖度所花费的时间（如上表所示）。

例 15

本例阐述了利用电解方法在钢纤维上形成矿物层，其中钢纤维可压成最终制品或形成另一种材料可渗过的压片。

纤维是由直径为0.026英寸、冷抽到260,000-280,000PSI的1070碳钢丝切割的(0.20-0.26in)。将20grams的纤维放到120mL的塑料烧杯内。将铂丝放到该烧杯内，使之与钢纤维接触。使1英寸x1英寸的钢角尺在钢纤维上保持1英寸，并支撑着以便不接触铂丝。将75mL 10%的硅酸钠（N级，PQ Corp）去离子水溶液加入到该烧杯内，借此浸渍钢角尺和钢纤维并形成电解槽。使12V的DC电源与该槽相连，并以钢纤维作为阴极，以钢角尺作为阳极，而且传送高达3安培/英寸²的阴离子电流密度。将该槽放到Vortex搅拌器上，从而使钢纤维作恒定运动。打开电源并使12V的电位在槽中通过5分钟。该时间之后，将槽拆卸并倒出过量溶液，仅仅剩下钢纤维。在搅拌的同时，在钢粒子上吹热空气以便进行干燥。

按照 ASTM B117 对这些纤维进行盐雾测试。以下表中列出了 ASTM B117 测试的目视测定结果。

表 K

处理	腐蚀的第一次发作	5%的红锈覆盖度
未涂布	1 小时	5 小时
电解	24 小时	60

例 16-24

在例 16-24 中所验证的本发明的工艺方法采用如例 2 中所述的 1 升烧杯和 DC 电源。已经调节了浴中的硅酸盐浓度、所施加的电位和浴温度并且在表 L-A 中列出这些参数。

表 L-A

工艺	硅酸盐浓度	电位	温度	时间
A	1wt. %	6V	25C	30 分钟
B	10%	12V	75C	30 分钟
C	15%	12V	25C	30 分钟
D	15%	12V	75C	30 分钟

例 16

为了测试电解液中的金属离子的作用，将氯化铁以下面表中所列的浓度加入到浴溶液中。由于铁容易和硅酸盐复合或者形成氢氧化铁沉淀，因此难以将铁引入到该溶液中。由于铁阳离子的酸性质可破坏二氧化硅在碱性溶液中的溶解性，因此铁的加入还受到限制。然而，发现可将有限量的低浓度的氯化铁 (<0.5%) 加入到 20% 的 N-级硅酸盐溶液中，FeCl₃ 在 10wt. % 的硅酸盐溶液中的浓度小于 0.025wt %。表 L 示出了比较电解液而保持其他条件不变的真值表。利用惰性阳极，比较没有任何阴离子溶解作用的溶液效果。

L-B 表

工艺	硅酸盐浓度	铁的浓度	阳极	第一次红锈	破损
----	-------	------	----	-------	----

	(%)	(%)			(5%红锈)
B	10%	0	Pt	2 小时	3 小时
B	10	0.0025	Pt	2 小时	3 小时
B	10	0.025	Pt	3 小时	7 小时
B	10	0	Fe	3 小时	7 小时
B	10	0.0025	Fe	2 小时	4 小时
B	10	0.025	Fe	3 小时	8 小时
对照组	N/A	N/A	N/A	1 小时	1 小时
对照组	N/A	N/A	N/A	1 小时	1 小时

表 L-B 的结果示出了在 10%的硅酸盐溶液中于 75C 在 12V 下进行 30 分钟的本发明的工艺方法。所用的阳极既可是铂网也可是铁板。该溶液是具有 0-0.0025%氯化铁溶液的 10%的硅酸盐溶液。在 ASTM B117 暴露时间测定腐蚀性能。

该趋势表明利用惰性铂电极增加掺杂到电解液中的铁的量所产生的效果与没有掺杂铁、采用铁阳极的浴类似。本例证实由钢阳极引入的铁使耐腐蚀性增强，这可通过引入铁盐溶液而得以重现。

例 17

无需结合任何理论或解释，据信，矿化反应机理包括缩合反应。漂洗研究显示缩合反应的存在，在该研究中在表 M-A 所示的电解处理之后漂洗试验板。表 M-A 表明当漂洗时间增加时腐蚀时间也增加。据信，如果矿物层在矿物层内不恰当地发生交联或聚合，那么可容易地在水漂洗中除去该矿物层。相反，当试验板干燥相当长的一段时间时，腐蚀破损时间得以改善，借此指示出形成了完全交联或聚合的矿物层。这进一步暗示可能存在进一步的反应阶段例如交联反应。

通过加热，可增强矿物层的耐腐蚀性。表 M-B 指示出加热对腐蚀性能的作用。大约 600F 之后该性能开始衰弱。无需结合任何理论或解释，据信，加热最初可改善交联，而在高温处的连续加热可导致交联层降解。

表 M-A

漂洗时间	破损时间
在工艺之后还湿的时候立即进行	1 小时
在板干燥之后立即进行	2 小时

板干燥 1 小时之后进行	5 小时
板干燥 24 小时之后进行	7 小时

表 M-A 指示出用 CEM 硅酸盐处理、处理之后在不同时间进行漂洗以后的钢试验板的腐蚀破损时间 (ASTM B117)。

表 M-B

工艺	加热	破损
B	72F	2 小时
B	200F	4 小时
B	300F	4 小时
B	400F	4 小时
B	500F	4 小时
B	600F	4 小时
B	700F	2 小时
B	800F	1 小时
D	72F	3 小时
D	200F	5 小时
D	300F	6 小时
D	400F	7 小时
D	500F	7 小时
B	600F	7 小时
B	700F	4 小时
B	800F	2 小时

表 M-B 对钢基底的 CEM 处理。工艺 B 是指在 10% 硅酸盐溶液中的 12V、30 分钟的阳离子的矿化处理。工艺 C 是指在 15% 硅酸盐溶液中的 18V、30 分钟的阳离子的矿化处理。破损是指在 ASTM B117 盐雾环境中出现 5% 红锈覆盖度的时间。

例 18

在本例中分析在不锈钢上形成的矿物层的结合能。不锈钢是 ANSI 304 合金。对样品进行溶剂洗涤并利用工艺 B (掺杂有氯化铁的 10% 硅酸盐溶液, 75°C, 12V, 30 分钟) 进行处理。按照常规方法对这些处理过的样品实施 ESCA。ESCA 的结果

指示出 103.4eV 的 Si(2p)结合能。

利用自动力显微镜(AFM)也可分析该矿物层。表面所显示的结晶大约为 0.1-0.5 μm 宽。

例 19

按照常规方法、利用俄歇电子能谱学(AES)来分析按照例 18 的方法 B 形成的矿物层。基于硅、金属和氧的含量测出该硅酸盐层的大概厚度为大约 5000 埃(500nm)。基于相对于硅和氧的量的金属含量测出二氧化硅层的厚度小于大约 500 埃(50nm)。

将按照例 16 的方法 B 形成的矿物层施加到 ANSI304 不锈钢基底上。按照常规的测试方法、利用自动力显微镜(AFM)来分析该矿物层。AFM 揭示出金属硅酸盐结晶(大约 0.5 微米)的生长在晶粒界面周围聚集。

例 20

本例指示出硅酸盐的浓度对本发明工艺方法的影响。在实施本发明的工艺方法之后电解液的浓度可消耗硅酸盐。在一个实验中利用 1 升的 10%硅酸钠溶液来测试在减小浴的效率之前浴所经受的工艺的数字。浴使用 30 次之后, 利用暴露 15in^2 的试验板, 处理过的板的腐蚀性能明显减弱了。

将硅酸钠暴露到酸或金属中可凝集使其不溶的硅酸盐。如果硅酸盐的某一最小浓度是有用的, 那么酸或金属盐的加入将沉淀出凝胶。如果该溶液消耗硅酸盐或者没有足够的量, 那么不会形成沉淀。将各种酸和金属盐加入到等分的电解浴中。本发明的工艺方法在同一浴中进行 40 轮之后, 该矿物屏障不会提供相同水平的保护。该例表明可利用氯化铁和氯化锌来测试硅酸盐浴的效率。

表 N

溶液		0 轮	10 轮	20 轮	30 轮	40 轮
0.1% FeCl ₃	2 滴	-	-	-	-	-
	10 滴	+	痕量	痕量	痕量	痕量
	1mL	+	+	+	+	痕量
10% FeCl ₃	2 滴	+	+	+	+	+
	10 滴	厚	厚	厚	不很厚	不很厚
0.05% ZnSO ₄	2 滴	-	-	-	-	-
	10 滴	-	-	-	-	-
5% ZnSO ₄	2 滴	+	+	+	+	+
	10 滴	+	+	+	+	精细
0.1%	2 滴	+	+	+	+	-

ZnCl ₂	10 滴	+	+	+	+	不很厚
10% ZnCl ₂	2 滴	+	+	+	+	精细
	10 滴	+	+	+	+	+
0.1% HCl	2 滴	-	-	-	-	-
	10 滴	-	-	-	-	-
10% HCl	2 滴	-	-	-	-	-
	10 滴	-	-	-	-	-
0.1% K ₃ Fe(CN) ₆	2 滴	-	-	-	-	-
	10 滴	-	-	-	-	-
10% K ₃ Fe(CN) ₆	2 滴	-	-	-	-	-
	10 滴	-	-	-	-	-

表 N—在每个第 5 轮取出 50mL 的电解液样品并用 ppt 试验进行测试。“-”表示没有沉淀形成。“+”表示有沉淀形成。

例 21

本例将按照例 16 在含有锌的表面上和含有铁(钢)的表面上形成的矿物层的耐腐蚀性进行比较。表 O 示出了比较铁(冷轧钢—CRS)和锌(电镀锌—EZG)作为冷轧钢基底和电镀锌基底上的晶格建造材料的真值表。比较漂洗的结果也包括在表 O 中。仅仅比较已漂洗的样品,通过采用不同的阳极材料可获得更强的耐腐蚀性。采用铁阴离子在钢板上进行工艺 B 与采用锌材料相比,提供了增强的抗盐雾性。

表 O

基底	阳极	处理	漂洗	第一次白锈	第一次红锈	破损
CRS	Fe	B	无		1	2
CRS	Fe	B	DI		3	24
CRS	Zn	B	无		1	1
CRS	Zn	B	DI		2	5
EZG	Zn	B	无	1	240	582
EZG	Zn	B	DI	1	312	1080
EZG	Fe	B	无	1	312	579
EZG	Fe	B	DI	24	312	864
CRS	对照	对照	无		2	2

EZG 对照 对照 无 3 168 192

表O的结果示出了为了建立矿物晶格用不同的阳极材料阳离子矿化处理冷轧钢和电镀锌钢板而得到的ASTMB117的腐蚀结果。

例 22

本例阐述了在矿物层上采用第二层以便提供进一步的抗腐蚀性（第二层一般包括具有能够与矿物层结合的亲水性成分的化合物）。

使按照例 10 矿化的电机轴与第二涂层接触。在轴的涂层中所用的这两种涂料是4-乙基-原硅酸盐（TEOS）或有机官能硅烷（VS）。表P-A和P-B还列出了加热第二涂层的影响。表P-A和P-B示出了TEOS和乙烯基硅烷对本发明的B工艺的作用。

表 P-A

处理	ED 时间	干燥	漂洗	TEOS 浸渍	150C 加热	第一次红锈	破损
B	10 分钟	无	无	无	无	3 小时	5 小时
B	10 分钟	无	无	无	是	7 小时	10 小时
B	30 分钟	无	无	无	无	3 小时	5 小时
B	30 分钟	无	无	无	是	6 小时	11 小时
B	10 分钟	是	无	是	无	3 小时	3 小时
B	30 分钟	是	无	是	是	3 小时	4 小时
B	10 分钟	1 小时	无	是	无	1 小时	3 小时
B	10 分钟	1 小时	无	是	是	7 小时	15 小时
B	10 分钟	1 小时	是	是	无	5 小时	6 小时
B	10 分钟	1 小时	是	是	是	3 小时	4 小时
B	10 分钟	1 天	无	是	无	3 小时	10 小时
B	10 分钟	1 天	无	是	是	3 小时	17 小时
B	10 分钟	1 天	是	是	无	4 小时	6 小时
B	10 分钟	1 天	是	是	是	3 小时	7 小时
B	30 分钟	1 小时	无	是	无	6 小时	13 小时
B	30 分钟	1 小时	无	是	是	6 小时	15 小时
B	30 分钟	1 小时	是	是	无	3 小时	7 小时

B	30 分钟	1 小时	是	是	是	2 小时	6 小时
B	30 分钟	1 天	无	是	无	6 小时	10 小时
B	30 分钟	1 天	无	是	是	6 小时	18 小时
B	30 分钟	1 天	是	是	无	6 小时	6 小时
B	30 分钟	1 天	是	是	是	4 小时	7 小时
对照组	0	0	无	无	无	5 小时	5 小时
对照组	0	0	无	无	无	5 小时	5 小时

表 P-A 示出了 TEOS 和热量对 B 工艺的性能作用。

表 P-B

处理	漂洗	烘烤	测试	第一次红锈	破损
B	DI	无	盐	3	10
B	DI	150c	盐	3	6
B	A151	无	盐	4	10
B	A151	150c	盐	2	10
B	A186	无	盐	4	12
B	A186	150c	盐	1	7
B	A187	无	盐	2	16
B	A187	150c	盐	2	16
对照组	无	无	盐	1	1

DI=去离子水

A151=乙烯基三乙氧基硅烷 (Witco)

A186= β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲基硅烷 (Witco)

A187= γ -环氧丙基-三甲氧基硅烷 (Witco)

表 P-B 示出了乙烯基硅烷对 Elisha B 处理的作用。

表 P-A 表明热处理改善了耐腐蚀性。这些结果还表明如果与 TEOS 结合使用可缩短沉积时间。TEOS 和加热的应用比标准的工艺 B 具有 100% 的改进。乙烯基硅烷的使用表明可改善工艺 B 的性能。有机涂层的额外益处之一是，可明显减小表面能并排斥水。

例 23

本例描述了当用 E-涂层系统替代可能的磷酸盐时对于在裸和电镀钢上形成涂层的本发明工艺方法的评估。该评估包括四类：在矿物表面上施加 E-涂层；E-涂层的粘合；矿物/E-涂层系统的腐蚀性测试；以及矿物涂层的元素分析。以磷酸盐为对照物来评估四个矿物涂层（工艺 A、B、C、D）。e-涂层包括阴极施加的封端异氰酸酯涂层。

表 Q

工艺	SiO ₃ 浓度	电位	温度	时间
A	1%	6V	25C	30 分钟
B	10%	12V	75C	30 分钟
C	15%	12V	25C	30 分钟
D	15%	18V	75C	30 分钟

据发现，E-涂层可均匀地施加到由工艺 A-D 形成的矿物表面上并且最好的施加发生在用工艺 A 和 B 形成的矿物上。还发现，表面 A 和 B 对 E-涂层浴或者对 E-涂层固化工艺没有明显的有害作用。该粘合试验表明，表面 A、B 和 D 与磷酸盐相比可改善 E-涂层的粘合性。类似的结果在电镀钢上的表面 C 和 D 中也可看到。表面 B 和 D 通常显示比其它被评估的变型具有更大的耐腐蚀性。

为了理解涂层与性能之间的关系，进行元素分析。显示出，涂层 B 和 D 的深度剖面非常大，>5000 埃。

例 24

本例验证了本发明的工艺方法对应力腐蚀裂开的作用。进行这些试验以便检查本发明的电解处理对 AISI304 不锈钢取样管对应力裂开的敏感性的影响。该试验揭示实施本发明的工艺之后的样品的抗点蚀性有所改善。在该试验程序中使用四个 AISI304 不锈钢腐蚀取样管。不进行表面处理而测试一个样本。在实施例 16 的方法 B 的电解工艺之后测试另一个样本。

按照 ASTM G48 的方法 A（氯化铁点蚀试验）暴露试验样本。这些试验包括在室温下在氯化铁溶液（按重量计大约 6%）中暴露 72 小时。

表 R 给出了腐蚀性测试的结果。用电解处理的取样管主要遭受了未处理的取样

管所经受的端面晶粒腐蚀。

表 R—ASTM G48 点蚀测试的结果

最大的点蚀深度 (密耳)	点蚀渗透速度 (mpy)	评论
3.94	479	边缘上的点蚀最大。 表面上的点蚀最小。

ASTM G48, 304 暴露于氯化铁中, 72 小时, 外界环境温度

初始重量 T(g)	试验后 的重量 (g)	试验清洁 后的重量 (g)	称砝码 (g)	重量损失 (g)*	表面 积(英 寸 ²)	时 间 (小 时)	密 度 (gg/cc)	腐蚀速 度 (mpy)
28.7378	28.2803	28.2702	-0.4575	0.4676	4.75	72.0	7.80	93.663

例 25

本例验证了当对漆顶层进行预处理时本发明的工艺方法可改善粘合性及抗腐蚀性。按照例 16 的工艺 B 在钢板上形成一个矿物层。将处理过的板浸渍在 5% 的双-1,2-(三甲氧硅烷基)乙烷 (BSTE—Witco) 中并进行干燥, 然后浸渍在 2% 的乙烯基三乙氧基硅烷 (Witco) 或 2% 的 γ -环氧丙基-三甲氧基硅烷 (Witco) 溶液中。为了进行比较, 制备仅仅用 BSTE、然后用乙烯基硅烷处理的钢板和磷酸锌处理的钢板。用热固型环氧漆 (Corvel 10-1002 by Morton) 对所有的板进行粉末涂布, 厚度达 2 密耳。用碳化尖具划这些板并使其在 ASTM B117 盐雾中暴露 500 小时。暴露之后, 拿出板并漂洗, 然后干燥 1 小时。用刮刀刮去划痕, 除去由于下切的任何漆料, 并测量剩余的缝隙。对比实施的磷酸锌和 BSTE 处理的板显示出 23mm 的平均缝隙尺寸。用硅烷后处理的矿化板显示出除了划痕以外没有可测量的缝隙。与硅烷处理结合实施的矿化工艺显示出比单独实施硅烷处理有所改进。本例证实该矿物层提供了 BSTE 层可更好粘合的表面或薄层。

例 26

本例描述了在含有金属的表面上形成的本发明的矿物层可用作电绝缘体。利用米勒手持式点焊机(型号为# AASW 1510M/110V 输入值/4450 二级放大器输出值)来评估矿物涂布的钢板的绝缘性质。还评估对照板即冷轧钢 (CRS) 和 60g 镀锌钢。所有的板厚度为.032”。采用焊嘴并保持大约 5.0 秒的时间。检查所完成的点焊的结

合性、变色性和焊接尺寸。CRS 和镀锌板显示出较好的结合性并具有大约.25”直径的暗焊点。矿物涂布的钢板没有足够的电量来产生焊点并具有稍稍变色的.06”直径的圆圈。

例 27

本例描述了在利用商业上购得的粉末渗锌法得到的锌表面上形成本发明的薄层。

将 1900mL 包括 10wt. % N 硅酸钠溶液 (PQ Corp) 和 0.001wt. %氯化铁的矿化溶液注入 2 升玻璃烧杯内。在搅拌热板上将溶液加热到 75C。将一块观察玻璃放到烧杯的顶部，以使蒸发损失最小而溶液同时得到加热。将两个标准 ACT 冷轧钢 (100008) 试验板 (3 英寸 x 6 英寸 x 0.032 英寸) 用作阳极并悬挂从 3/16 英寸直径的铜棒上垂下的铜条接点。阴极是直径为 1.1875 英寸、厚度为 0.125 英寸并有一个 0.5 英寸的中心孔的 Sherardized 洗涤器。通过具有不锈钢盖托夹的电线将洗涤器和钢阳极连接到电源上。电源是 Hull Cell 整流器 (3—电子线路)。在恒定的 2.5 伏 (≈ 1 安培/英寸² 的电流密度) 的电压下电解处理洗涤器 15 分钟。将洗涤器从 CM 浴中拿出后在外界环境条件下进行干燥。实施后序的盐雾测试 (ASTM B117) 并与未处理的对照洗涤器进行比较, 结果如下:

样品	出现第一次红锈的时间	红锈达到 5% 的时间
对照洗涤器	144	192
矿化洗涤器	360	1416

例 28

本例验证了利用后处理工艺来改善本发明薄层的性质。

利用浸渍加热器将含有 25 加仑的包括 10wt. % N 硅酸钠溶液 (PQ Corp) 和 0.001wt. %氯化铁的矿化溶液的槽加热到 75C。将六个标准 ACT 冷轧钢 (100008) 试验板 (3 英寸 x 6 英寸 x 0.032 英寸) 用作阳极并悬挂从 3/16 英寸直径的铜棒上垂下的铜条接点。3/16 英寸的铜棒接触 0.5 英寸的铜阳极母线, 该母线与整流器相连。将三个标准 ACT 电镀锌钢试验板 (ACT E60 EZG 2 面 03 英寸 x 0 6 英寸 x .030 英寸) 悬挂在两排三个钢阳极之间, 这些阳极距离电镀锌钢试验板的距离大约为 3 英寸。使电镀锌钢板与阴极母线相连。在 12 伏的恒压下处理电镀锌试验板 15 分钟。电流最初大约为 40 安培, 暴露 15 分钟之后下降到大约 25 安培。在以下的水溶液中

对这些板进行后处理。

样品#	立即漂洗	干燥	处理液
1	不	是	碳酸氧锆氨 (1:4 稀释的 Bacote20)
2	是	不	碳酸氧锆氨 (1:4 稀释的 Bacote20)
3	不	是	碳酸氧锆氨 (1:4 稀释的 Bacote20)
4	不	是	20% (按体积计) 的磷酸
5	是	不	20% (按体积计) 的磷酸
6	不	是	无
7	不	是	2.5% (按体积计) 的磷酸
8	是	不	2.5% (按体积计) 的磷酸
9	不	是	无
10	不	是	1.0 wt.%的氯化铁
11	是	不	1.0 wt.%的氯化铁
12	不	是	1.0 wt.%的氯化铁

如上所示,对一些样品进行漂洗,然后立即处理,先对一些样品进行干燥,然后用所示出的水溶液进行处理。干燥之后,用两层扁平非镀锌(7776)优质钉钨铈矿保护珐琅喷涂样品3、6、7和10。最终的干膜涂层厚度平均为0.00145英寸。在外界环境条件下将所涂的试验板干燥24小时,其次在湿暴露(ASTM-D2247)中放置24小时,然后在进行粘合测试之前在外界环境条件下干燥24小时。如下所示,对处理过的板进行盐雾测试(ASTM-B117)或者涂料粘合性测试(ASTM D-3359)。

样品#	%涂料粘合损失	出现第一次B117红锈的时间(小时)	出现5%B117红锈的时间(小时)
1	—	288	456
2	—	168	216
3	0	—	—
4	—	144	216
5	—	96	120
6	100	—	—
7	15-35	—	—
8	—	72	96
9	—	192	288
10	15-35	—	—
11	—	168	168
12	—	72	96

上述结果表明碳酸氧锆氨对后序涂层的粘合性以及未涂布的表面的耐腐蚀性的改进具有有利的作用。盐雾结果表明通过立即漂洗并暴露到强磷酸中可减弱耐腐蚀

性。

例 29

本例验证了本发明的工艺方法对应力腐蚀裂开的作用。进行这些试验以便检查本发明的电解处理对 AISI304 和 316 不锈钢取样管对应力裂开的敏感性的影响。该试验揭示实施本发明的工艺之后的样品的抗点蚀性有所改善。每个试验组中包括三个腐蚀取样管钢。在实施例 16 的方法 B 的电解处理（15 分钟）之后测试矿化样本。

按照 ASTM G48 的方法 A（氯化铁点蚀试验）暴露试验样本。这些试验包括在室温下在氯化铁溶液（按重量计大约 6%）中暴露 72 小时。

表 R 给出了腐蚀性试验的结果。用电解处理的取样管主要遭受了未处理的取样管所经受的端面晶粒腐蚀。

材料	矿化处理	点蚀深度的平均最大值 (μ M)	10 个最深点蚀的平均值 (μ M)	点蚀密度 (点蚀/cm ²)	平均质量损失(g/cm ²)
AISI304	否	2847	1310	4.1	0.034
AISI304	是	2950	1503	0.2	0.020
AISI316L	否	2083	1049	2.5	0.013
AISI316L	是	2720	760	0.3	0.005

本发明的矿化处理有效地减少了所出现的点蚀的数目。

例 30

本例验证了本发明的方法对改善下面基底的抗破裂性的作用。在应用如例 16 的方法 B（5 和 15 分钟）所述的矿物处理之前，对由 AISI304 不锈钢制成的 9 个 U 形弯曲的应力腐蚀样本在 1200F 下进行热灵敏处理 8 个小时。每个试验组包括 8 英寸长、2 英寸宽和 1/16 英寸厚的三个样品。应用矿物处理之后，将样品放到不锈钢管截面上并挤压。暴露顺序与 ASTM C692 中所述的相同，并且包括围绕与其形状相符的 U-Bend 样本施加泡沫气体热绝缘体。将一种组合的 2.473g/L NaCl 溶液通过绝缘体中的孔连续引入到样本的张力表面上。调节流速以便获得样本的部分湿/干条件。利用筒形加热器和传热流体对管的截面进行内部加热并将试验温度控制在 160F。该试验进行 100 小时，然后目视检查试验样本，结果如下：

材料	矿物处理	矿物处理时间 (分钟)	破裂的平均数目	平均总破裂长度 (英寸)
AISI304	否	0	8.7	1.373

AISI304	是	5	2.7	0.516
AISI304	是	15	4.3	1.330

本发明的矿化处理有效地减小了破裂出现的数目和长度。

例 31

本例描述了与常规的铬酸盐 1 处理相比按照本发明处理的镀锌停车制动器线管端接头套筒的改进的耐热性和耐腐蚀性。

热暴露的小时数和耐腐蚀性 (ASTM B-117 盐雾暴露)

		外界(70F)			200F/15 分钟			400F/15 分钟			600F/15 分钟			700F/15 分钟		
		首次白锈	首次红锈	破损红锈	首次白锈	首次红锈	破损红锈	首次白锈	首次红锈	破损红锈	首次白锈	首次红锈	破损红锈	首次白锈	首次红锈	破损红锈
镀锌对照组	平均值	24	136	212	24	204	276	24	123	187	24	119	204	24	60	162
CM* 锌无漂洗	平均值	72	520	1128	72	620	1148	72	430	464	72	220	448	48	99	264
CM* 锌工艺(A) (硅烷)	平均值	72	736	1216	72	716	1320	72	295	1084	72	271	448	48	83	247
锌清洁剂铬酸盐	平均值	48	128	239	48	127	262	24	84	181	24	84	153	24	52	278
锌铬黄酸	平均值	420	1652	2200	424	1360	1712	48	202	364	24	93	168	24	24	170
锌橄榄褐色铬酸盐	平均值	312	1804	2336	294	1868	2644	48	331	576	36	97	168	24	76	236

*按照本发明进行阴极处理

+以上每个值代表 6 个单个样品的平均值

将长度大约为 1.5 英寸、直径大约为 0.50 英寸的圆柱形镀锌线管端接头套筒分成六组。一组不进行后序的表面处理。一组用商业上购得的清洁铬酸盐转化型涂料处理。一组用铬黄酸盐转化型处理，一组用橄榄褐色铬酸盐转化型涂料处理。两组在包括去离子水和大约 10wt.% N 硅酸钠溶液的浴中于 12 伏 (70-80°C) 下进行阴极充电 15 分钟。对阴极充电组之一进行干燥而不进一步处理。另一组依次用以下溶液进行漂洗：去离子水、包括 10wt.% 变性乙醇的具有 2 vol.% 1,2 (双三乙氧甲硅烷

基)乙烷(在商业上由 Aldrich 提供)的去离子水溶液、包括 10wt.%变性乙醇的具有 2 vol.%环氧硅烷(在商业上由 OSF Specialties 提供,商品名为 Silquest A-186)的去离子水溶液。

将这六组中的每一组再进行细分并暴露于以下条件中:(A)不升温。(B) 200⁰F15 分钟。(C) 400⁰F15 分钟。(D) 600⁰F15 分钟。或者(E) 700⁰F15 分钟,并在 ASTM B-117 盐雾中测试直到破损为止。结果如上所示。

例 32

本例描述了一种包括本发明的工艺方法的工艺,在本发明的工艺之后进行后处理。后处理包括使以前处理的制品与含有水溶性或分散性化合物的含水介质接触。

本发明的工艺方法在一种电解质中进行,通过将 349.98g 的 N 硅酸钠溶液加入到含有 2.8L 的去离子水的工艺罐内,来制备该电解质。将溶液混合 5-10 分钟。将 0.1021g 的氯化铁混合到 352.33g 的去离子水中。然后使这两种溶液即硅酸钠和氯化铁在工艺罐内化合并搅拌。将一定量的去离子水加入到罐内以便使最终的溶液体积为 3.5L。将 ACT 锌(镀)板作为阴极在该电解质中浸渍大约 15 分钟。阳极包括用铂包盖的铌筛网。

通过将所列出的量的化合物加入到去离子水中来制备以下的后处理介质:

- A) 乙酸锆 (200g/L)
- B) 二氯氧化锆 (100g/L)
- C) 氟化钙 (8.75g/L)
- D) 硝酸铝 (200g/L)
- E) 硫酸美 (100g/L)
- F) 氟化锡 (11) (12g/L)
- G) 硫酸锌 (100g/L)
- H) 氟化钛 (5g/L)
- I) 氟化锆 (5g/L)
- J) 氯化钛 (150g/L)
- K) 氯化锡 (20g/L)

按照 ASTM B-117 测试后处理的锌板的耐腐蚀性。以下列出了测试结果。

	出现第一次白锈的时间 (小时)	出现第一次白锈的时间(小 时)	破损

乙酸铅 Zn	5	96	96
氯化铅 Zn	5	120	120
氟化钙 Zn	24	96	96
硝酸铝 Zn	24	144	240
硫酸镁 Zn	24	264	456
氟化锡 Zn	24	288	312
硫酸锌 Zn	5	96	96
氟化钛 Zn	24	72	72
氟化铅 Zn	24	144	264

例 33

本例描述了将掺杂剂加入到用于实施本发明的工艺方法的电解质(或者浴)中。在以下每一例中,半制品包括阴极,而阳极包括用铂包盖的铌筛网。按照例 32 的方法制备电解质并加入示出量的掺杂剂。将包括锌、铁或 304 不锈钢的 ACT 试验板浸渍到电解质中并引入所示出的电流。

掺杂剂(乙酸铅浴, 200/L)						
板	Zn	Zn	Fe	Fe	30455	30455
分钟	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)
0	13.1	13.3	12.9	12.4	12.0	11.8
15	13.2	13.0	12.1	11.6	11.1	11.1
浴温	74-76C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
掺杂剂(氯化铅浴, 100g/L)						
板	Zn	Zn	Fe	Fe	30455	30455
分钟	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)
0	11.2	11.2	11.3	11.1	10.5	11.2
15	10.9	10.5	10.3	10.1	10.0	10.6
浴温	74-76C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
掺杂剂(氟化钙浴, 8.75g/L)						
板	Zn	Zn	Fe	Fe	30455	30455
分钟	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)
0	11.2	11.0	11.0	10.7	9.2	12.1
15	11.0	10.8	10.4	9.7	9.0	11.5
浴温	74-76C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
掺杂剂(硝酸铝浴, 200g/L)						
板	Zn	Zn	Fe	Fe	30455	30455
分钟	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)

0	12	12.9	12.5	12.2	11.8	11.4
15	13.3	12.7	12	11.7	11.1	11
浴温	74-76C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
掺杂剂(硫酸镁浴, 100g/L)						
板	Zn	Zn	Fe	Fe	30455	30455
分钟	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)
0	11.1	10.6	10.2	10.8	11.3	11.8
15	10.5	9.9	9.9	10.5	10.6	10.9
浴温	74-76C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
掺杂剂(氟化锡浴, 12g/L)						
板	Zn	Zn	Fe	Fe	30455	30455
分钟	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)
0	11	12.1	11.6	11.3	10.5	10.7
15	11.1	11.4	10.8	10	9.4	9.4
浴温	74-76C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
掺杂剂(硫酸锌浴, 100g/L)						
板	Zn	Zn	Fe	Fe	30455	30455
分钟	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)
0	11.3	10.9	9.9	9.3	8.5	9.3
15	10.1	9.7	8.9	8.3	7.9	8
浴温	74-76C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
掺杂剂(氟化钛浴, 5g/L)						
板	Zn	Zn	Fe	Fe	30455	30455
分钟	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)
0	12	12.8	12.1	13.3	12.9	12.7
15	12.4	12.4	11.6	12.9	12.1	11.8
浴温	74-76C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
掺杂剂(氟化锆浴, 5g/L)						
板	Zn	Zn	Fe	Fe	30455	30455
分钟	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)
0	11.3	11.9	12.1	12.1	11.7	11.4
15	11.8	11.7	11.5	11.3	10.8	10.7
浴温	74-76C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
掺杂剂(氯化钛(III)浴, 150g/L)						
板	Zn	Zn	Fe	Fe	30455	30455
分钟	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)	电流(A)
0	11.0	8.8	9.3	10.0	10.2	10.2

15	9.4	8.0	8.6	9.3	8.9	8.4
浴温	74-76C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76
掺杂剂 (氯化锡浴, 20g/1L.)						
板	Zn	Zn	Fe	Fe	30455	30455
分钟	电流 (A)	电流 (A)	电流 (A)	电流 (A)	电流 (A)	电流 (A)
0	10.7	10.2	9.5	9.7	9.6	9.3
15	9.3	9.1	8.8	8.6	8.3	7.9
浴温	74-76C	74-76	74-76	74-76	74-76	74-76

例 34

本例描述了在施加封闭剂 (例如 Enthow(R) 封闭剂) 之前用酸性漂洗液激活矿化表面。使长度大约为 1.23 英寸、直径大约为 5/8 英寸的镀锌低碳钢圆柱形螺纹切削机制的端接头套筒解析, 以便除去镀锌, 然后在实验室尺寸的电镀屏蔽内重新电镀和矿化。将矿化套筒在柠檬酸 (A 组) 或硝酸 (B 组) 内进行浸渍后处理, 并施加商业上购得的封闭剂 (Enthone(R) C-23)。24 小时之后, 对封闭的套筒进行 ASTM B-117 盐雾暴露测试。将 A 组在 ASTM B-117 中暴露 144 小时直到观察到白锈为止, 而在白锈发作之前 B 组暴露了大约 120 小时。

利用以下参数在实验室尺寸的加工线上进行矿化:

罐容量: 25 加仑

取向: 斯特林 6 X 12 英寸微型屏蔽

阳极: 镀铂的铌筛网

工作面积: 736 平方英寸

工作种类: 镀锌的线管端接头套筒

工作量: 184 片

运行时间: 15 分钟

运行电压: 12.0 伏

最终电流: AVG 28 安培

运行温度: 78—79.5°C

电解质溶液: 去离子水、含有铁掺杂剂的 10wt. % 的硅酸盐溶液

电源: Aldonex model T-224-7.5 CR-CCV

如下实施矿化工艺后处理: 在 20wt. % 的 Bacote(R)20 碳酸氧铅氨中浸渍 5 秒,

然后于外界环境温度下在 New Holland Model K-11 自旋干燥器内自旋干燥 30 秒,其中 15 秒正向循环, 15 秒反向循环。下表中列出了在本例所实施的每步工艺的时间和温度。

A 组		
工艺步骤	时间 (分钟)	温度 (°C)
在 15vol.% HCl 中剥离锌	5 分钟	20°C
去离子水漂洗	5 秒	20°C
去离子水漂洗	5 秒	20°C
碱性锌板 (-90A)	20 分钟	20°C
Stagnant H2O 漂洗	30 秒	20°C
去离子水漂洗	30 秒	20°C
矿化 -28A (12V)	15 分钟	78-79.5°C
自旋干燥 (2)	60 秒	外界环境温度
B 后处理 Bacote(R)20	5 秒	20°C
自旋干燥	30 秒	外界环境温度
激活的 w/.25%硝酸	5 秒	20°C
自旋干燥	30 秒	外界环境温度
封闭 乙醇 (R) C-23	90 秒	55°C
自旋干燥	30 秒	外界环境温度
炉固化	10 分钟	80°C

B 组		
工艺步骤	时间 (分钟)	温度 (°C)
在 15vol.% HCl 中剥离锌	5 分钟	20°C
去离子水漂洗	5 秒	20°C
去离子水漂洗	5 秒	20°C
碱性锌板 (-90A)	20 分钟	20°C
Stagnant H2O 漂洗	30 秒	20°C
去离子水漂洗	30 秒	20°C
矿化 -28A (12V)	15 分钟	78-79.5°C
自旋干燥 (2)	60 秒	外界环境温度
Bacote(R)20 后处理	5 秒	20°C
自旋干燥	30 秒	外界环境温度

激活的 w/5%柠檬酸	5 秒	20°C
自旋干燥	30 秒	外界环境温度
封闭 乙醇 (R) C-23	90 秒	55°C
自旋干燥	30 秒	外界环境温度
炉固化	10 分钟	80°C

例 35

本例描述了实施本发明的工艺方法，其中阳极包括铌筛网。阴极包括 ACT 电镀锌板。

通过将 349.98g 的 N 硅酸钠溶液、0.1021g 的 FeCl_3 和足够的蒸馏水合并以使溶液的总体积达到 3.5L，来制备电解质。锌板每轮运行 15 分钟并且无需漂洗就开始干燥。每一轮之前以及板已经干燥之后，称量锌板以便测定在电化学过程中由阴极所导致的重量增益。在实验开始、10 轮之后、20 轮之后以及 23 轮之后还要称量铌筛网。这使得可以计算阳极的重量增益。在所有轮中将电压设定在 12.0V。

在以下表中可发现所完成的 23 轮中的每一轮的数据。下列数据表明电机之间通过的电流和电压在所有轮中都保持稳定。

表：在硅酸钠电解质中利用铌筛网阳极和锌阴极的多个轮回

轮 #	电流 (A)		万用表 (V)		重量变化的阴极 (g)
	开始	结束	开始	结束	
1	12.7	13.9	8.40	6.88	0.014
2	13.5	13.3	10.32	10.15	0.037
3	13.1	13.2	10.58	10.14	0.032
4	12.6	12.8	10.30	9.91	0.016
5	12.7	13.2	10.04	10.04	0.016
6	13.5	14.0	9.68	9.63	0.037
7	13.3	13.8	9.03	9.72	0.038
8	13.4	13.7	9.38	9.44	0.035
9	13.3	13.6	9.76	8.96	0.038
10	9.0	9.2	10.45	10.34	0.035

11	11.0	11.7	10.06	9.96	0.027
12	10.8	11.8	9.97	9.60	0.033
13	11.2	11.9	10.13	9.87	0.014
14	11.7	12.0	9.96	10.09	0.029
15	11.4	12.0	9.60	9.44	0.030
16	11.7	12.1	10.15	9.94	0.030
17	12.1	12.4	9.82	10.10	0.028
18	12.1	12.4	10.33	10.26	0.031
19	11.7	12.2	10.77	10.28	0.030
20	11.9	12.3	10.37	10.16	0.029
21	8.4	9.4	8.85	9.10	0.002
22	9.7	9.9	10.53	10.57	0.022
23	9.4	10.0	10.39	10.52	0.022

例 36A—36C 表明应用本发明的工艺方法来处理用于制造电机的部件和组件。

例 36A

本例表明利用本发明的工艺方法处理包括电机层叠组件的组装制品。

在 80C 和 12V 的直流电 (9—10 安培; 9.75 安培的平均值) 下, 将 2.75 英寸直径 X 0.40 英寸厚的电动机层叠组件处理 15 分钟, 该层叠组件包括 13 个单独的铸造到一起并包括高硅钢合金的层压制品。在含有 25 加仑的包括 10 wt. % 的 N 硅酸钠 (PQ Corp.) 和 0.001wt. % 的氯化铁的矿化溶液的罐内实施该处理。采用尺寸不变的涂铂的铈筛网阳极, 并通过用铜钩将其悬挂而阴极连接该层叠组件, 所述铜钩穿过层叠组件的中心孔插入。处理完成之后, 通过在外界环境温度下在实验室尺寸 6 英寸的蓝式 New Holland 自旋干燥机内将该层叠组件正 30 秒、反 30 秒自旋循环, 可除去过量的溶液。其后, 在包括 2vol. % 的双 (三乙氧基甲硅烷基) 乙烷 (来自 Gelest, Inc. 的 CAS # 16086-37-4) 和 98 vol. % 的乙醇 (10vol. %) 溶液和去离子水 (90vol. %) 的溶液中将该层叠组件浸渍 5 秒钟, 然后如前所述进行自旋以便除去过量的溶液。其后, 将层叠组件浸渍在第二硅烷溶液中, 该溶液的制备与第一硅烷溶液类似, 只是含有 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲基硅烷 (来自 Gelest, Inc. 的 CAS # 3388-04-3)。层叠组件在自旋掉过量溶液并在外界环境温度下干燥 1 小时之后, 按照以下操作用金属颗粒充填的环氧面漆 (B18-Magni Industries) 进行涂布: 浸渍以便完全

覆盖, 使过量面漆滴掉, 然后如上所述在 New Holland 自旋干燥机内进行自旋。于 90C 在实验室对流炉内使该涂层固化 10 分钟, 然后在 205C 再固化 20 分钟。其后, 通过利用 ASTM B-117 方法将该层叠组件置于盐雾暴露中总共 500 小时, 来评估该组件的耐腐蚀性。在暴露 168 小时的时候, 小于 5% 的表面具有红锈产物产生。在暴露 500 小时的时候, 25% 的表面具有主要来自层叠组件的边缘和内部的红锈, 显然, 没有涂层粘合损失。

例 36B

本例描述了利用本发明的工艺方法形成的表面来减小熔融金属的粘合。

在 75-77C 和 12V 的直流电 (4.8-10.7 安培; 6.4 安培的平均值) 下, 将含有高硅钢的 2.75 英寸直径的电机磁心层叠件处理 15 分钟。在含有 1.8L 包括 10 wt. % 的 N 硅酸钠 (PQ Corp.) 和 0.001wt. % 的氯化铁的矿化溶液的烧杯内实施该处理。采用两个钢阳极 (标准的 3 X 6 冷轧钢取样管, ACT 实验室), 并且通过使层叠件悬挂在紧固在铜线上并与层叠件的边缘相连的不锈钢盖托夹上, 而阴极连接该洁净的层叠件。处理完成之后, 通过在外环境温度下在实验室尺寸 6 英寸的蓝式 New Holland 自旋干燥机内将该层叠件正 30 秒、反 30 秒自旋循环, 可除去过量的溶液。其后, 在包括 2vol. % 的双 (三乙氧基甲硅烷基) 乙烷 (来自 Gelest, Inc. 的 CAS # 16086-37-4) 和 98 vol. % 的乙醇 (10vol. %) 溶液和去离子水 (90vol. %) 的溶液中将该层叠件浸渍 5 秒钟, 然后如前所述进行自旋以便除去过量的溶液。其后, 将层叠件浸渍在第二硅烷溶液中, 该溶液的制备与第一硅烷溶液类似, 只是含有 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲基硅烷 (来自 Gelest, Inc. 的 CAS # 3388-04-3)。层叠件在自旋掉过量溶液并在外界环境温度下干燥 1 小时之后, 按照以下操作用金属颗粒充填的高温面漆系统 (B68/B70-Magni Industries) 进行涂布: 浸渍以便完全覆盖, 使过量面漆滴掉, 然后如上所述在 New Holland 自旋干燥机内进行自旋。于 90C 在实验室对流炉内使该涂层固化 10 分钟, 然后在 288C 再固化 20 分钟。其后, 评估该层叠件与熔融铝接触的阻力。在大约 1500⁰ 的金属坩埚内融化铝合金 (Alcanal 801737)。将该面涂层叠件中途暂时浸渍到熔融铝内, 然后在观察没有铝粘到层叠件上时将该层叠件拿出。在观察到铝已经覆盖了层叠件的边缘并且沿浸渍边缘充满层叠槽的时候, 将该浸渍重复 5 秒钟。该层叠件冷却之后, 可观察到从层叠件边缘人工剥落铝涂层并且该层叠件的面涂已经不泄露。此应用证实, 可利用本发明在钢层叠件和熔融铝之间形成一个屏障。

例 36C

本例验证了利用本发明的工艺方法来部分处理组装制品。

在 75—80C 和 12V 的直流电（6—7 安培；6.75 安培的平均值）下，将 2.75 英寸直径 X 6 英寸长的电机层叠磁心组件处理 15 分钟，该组件包括多个单独的铸造到一起并并组装到模拟轴上的层压制品（高硅钢合金）。在含有 25 加仑的包括 10 wt. % 的 N 硅酸钠（PQ Corp.）和 0.001wt. % 的氯化铁的矿化溶液的罐内实施该处理。采用尺寸不变的涂铂的铌筛网阳极。在阴极连接的母线上人工转动该组件并且组件的位置使得只有磁心的 0.5 英寸的外部一侧在溶液内并浸渍，而组件保持转动。处理完成之后，通过在外界环境温度下在实验室尺寸 6 英寸的蓝式 New Holland 自旋干燥机内将该层叠组件正 30 秒、反 30 秒自旋循环，可除去过量的溶液。从组件的端部观察，磁心（矿化区域）的外表面在目视上与磁心的中心不同。

例 37

本例目视了利用本发明的工艺方法在铆钉上形成挠性、粘合以及耐腐蚀的表面。

用 150 磅事先镀有 0.2-0.3 密耳的镀锌的铆钉装载 18 英寸直径、36 英寸长的镀桶。每个铆钉具有 0.75 英寸直径的头部、0.25 英寸直径的杆并且全长为 1.05 英寸。于 75C 温度下在矩形罐内的 180 加仑的溶液中对铆钉进行矿化处理 30 分钟。利用通过 Chromalox 加热器（NWHIS-18-075P-E4XX）的外流维持该温度。利于 Aldonex Ultimatic DC 电源（型号为 T-412-20CFR-COV）在 12V 供应直流电并且电流在 102—126 安培（113 安培的平均值）的范围内。阴极连接该桶，而阳极由在抛物面形的罐内形成的尺寸不变的铂涂布的铌筛网构成，从而桶在侧面和底部被阳极部分环绕。矿化处理完成之后，将桶从溶液中转出 30 秒以便使过量溶液滴干，然后使桶在去离子水中转动 30 秒以便再次滴干并从溶液中转出。然后将铆钉从桶中倒入标准的商业尺寸的浸渍—自旋蓝内，并且利用 30 秒的正循环和 30 秒的反循环在 New Holland K-90 自旋干燥机内自旋掉过量的溶液。其后，在包括 2vol. % 的双（三乙氧基甲基硅烷基）乙烷（来自 Gelest, Inc. 的 CAS # 16086-37-4）和 98 vol. % 的乙醇（10vol. %）溶液和去离子水（90vol. %）的溶液中将该铆钉浸渍 5 秒钟，然后如前所述进行自旋以便除去过量的溶液。其后，将铆钉浸渍在第二硅烷溶液中，该溶液的制备与第一硅烷溶液类似，只是含有 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲基硅烷（来自 Gelest, Inc. 的 CAS # 3388-04-3）。自旋掉过量溶液并且在 49—54C 下将铆钉干燥 5 分钟，同时进行自旋。在 Ronci 浸渍—自旋机内利用浸渍—自旋技术用金属颗粒充填的环氧

面漆 (B17-Magni Industries) 涂布铆钉。在包括 90C 暴露区的商业带式炉内使该涂层固化 10 分钟, 然后在 205C 再固化 20 分钟。然后, 通过利用 ASTM B-117 方法将铆钉 (有或无 B17 面漆) 暴露于盐雾中, 来评估铆钉的耐腐蚀性。结果如下:

仅仅是镀锌铆钉: 首次出现红锈的平均小时数=124 红锈达 5%的平均小时数=288

铆钉 w/矿物&硅烷: 首次出现红锈的平均小时数=416 红锈达 5%的平均小时数=728

铆钉 w/矿物、硅烷、B17 涂料: 首次出现红锈的平均小时数=1184 红锈达 5%的平均小时数=1336

例 38

本例描述了 Dorriform(R) E (A31)和 Dorritech(R) Silver(B17)在具有本发明的矿化表面的镀锌板上的粘合特性。通过将每个 4"x12"的板悬挂在 25 加仑例 28 中所述的溶液中的两个矩形的尺寸不变的铂涂布的铈阳极之间, 来实施矿化工艺。在 70—80C 和 12V 的直流电下进行矿化 15 分钟。电流在 22—35 安培 (27 安培的平均值) 的范围内。Dorriform 和 Dorritech 是商业上购得的热固型环氧面漆。通过按照例 36 用硅烷进行漂洗来后处理本发明的矿化表面, 不同之处在于进行外界环境空气干燥并利于静态悬挂来代替 New Holland 自旋干燥机。

在 Timius Olsen 机上的三圆顶高度 (0.150、0.200、0.300 英寸) 处进行粘合性测试并且每 General Motor GM6190M 分一级。还进行每 General Motor GM6190M 的交叉粘合性等级。测试方案 GM6190M 和 GM907P 在此作为参考并入本文。通过施加并除去标准的 3M 610 带可测试该粘合性。

用环氧涂料涂布 4x12 英寸板, 然后进行热固化。将这些样品隆起 0.150、0.200、0.300 英寸并测试每 GM6190M 的粘合性等级。样品全部如此交叉并且所记录的每 GM9071P 值就分一级。

涂料成品的每 GM9071P 带粘合性的粘合等级显示, 采用涂料系统预处理法没有涂料被除去。该实验代表没有形成或弯曲的膜的结果。

对于 Olsen 拉伸试验机, 将接收圆顶形式的拉伸的板每 GM6190M 就分一级, 以便给出涂料损失的照相标准。对应涂料成品, 该粘合性试验比 GM9071P 带粘合性试验测试更严格。基于这些等级, 采用硅烷漂洗的本发明的矿化工艺增大了粘合性并满足了以上的鉴定说明。

例 39

本例验证了按照本发明的工艺方法形成的表面的挠性、耐腐蚀性和二次工艺的耐性。

用事先镀有 0.2-0.3 密耳镀锌的 200 个停车制动器线管端接头套筒装载 6 英寸直径、12 英寸长的镀桶。每个圆柱形套筒测得的长度为大约 1.5 英寸、直径为大约 0.5 英寸，并具有大约 4.0 平方英寸的表面积。于 75C 温度下在矩形罐内的 25 加仑的溶液中对套筒进行矿化处理 15 分钟。利用 Aldonex DC 电源在 12V 供应直流电并且电流在 20—32 安培（24 安培的平均值）的范围内。阴极连接该桶，而采用尺寸不变的铂涂布的铈筛网阳极。矿化处理完成之后，将桶从溶液中转出 30 秒以便使过量溶液滴干，然后从桶中倒入 6 英寸实验室尺寸的 New Holland 自旋干燥机内，并且利用 30 秒的正循环和 30 秒的反循环在自旋掉过量的溶液。其后，在包括 2vol. % 的双（三乙氧基甲硅烷基）乙烷（来自 Gelest, Inc. 的 CAS # 16086-37-4）和 98 vol. % 的乙醇（10wt. %）溶液和去离子水（90wt. %）的溶液中将该一半套筒浸渍 5 秒钟，然后如前所示进行自旋以便除去过量的溶液。然后，将套筒浸渍在第二硅烷溶液中，该溶液的制备与第一硅烷溶液类似，只是含有 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲基硅烷（来自 Gelest, Inc. 的 CAS # 3388-04-3）。自旋掉过量溶液并且在外界环境温度下将套筒干燥 5 分钟，同时进行自旋。在 20wt.% 的 Bacote20（Magnesium Elektron）溶液、含有碳酸氧锆氨的溶液内将另一半套筒浸渍 5 秒钟；然后如上所述进行自旋干燥。其后将上述两组的每一组的套筒分成两个小组并用以下面漆之一涂布每一小组：（A）洁净的基本上是水性的环氧面漆（W86—Magni Industries）；以及（B）洁净的基本上是水性的含有 80.5wt.% Neorez R9637（Zeneca Resins）、6.5wt.% N 硅酸钠（PQ Corp.）和 13.0wt.% 去离子水的聚氨酯面漆。利用以上所示的 New Holland 自旋干燥机通过浸渍—自旋来施加涂料。于 90C 在实验室对流炉内使 W86 涂层固化 10 分钟，然后在 177C 再固化 30 分钟。于 60C 在实验室对流炉内使聚氨酯涂层固化 10 分钟，然后在 125C 再固化 30 分钟。此外，如上所述制备具有以上公开的硅烷漂洗液的比较组套筒，但是该比较组还要在线管上进行卷曲以便评估涂布系统忍耐制造工艺的能力。还要在以下卷曲条件下测试两个额外的涂层：（C）金属颗粒填充的环氧面漆（B18—Magni Industries）；（D）金属颗粒填充的环氧面漆（B17—Magni Industries）。于 90C 在实验室对流炉内使 B18 和 B17 涂层固化 10 分钟，然后在 205C 再固化 20 分钟。然后，通过利用 ASTM B-117 方法将套筒（卷曲或未卷曲）暴露于盐雾中，来评估套筒的耐腐蚀性。

盐雾 ASTM B-117 的试验结果

1) 矿物+W86 未卷曲的：首次出现白锈的平均小时数=312 首次出现红锈的平均小时数=1584 红锈达 5%的平均小时数=2112

(硅烷)

2) 矿物+W86 未卷曲的: 首次出现白锈的平均小时数=312 首次出现红锈的平均小时数=1244 红锈达5%的平均小时数=1744

(Bacote 20)

3) 矿物+W86 未卷曲的: 首次出现白锈的平均小时数=280 首次出现红锈的平均小时数>408 红锈达5%的平均小时数>408 (硅烷)

4) 矿物+PU 未卷曲的: 首次出现白锈的平均小时数=312 首次出现红锈的平均小时数=1456 红锈达5%的平均小时数=1596

(硅烷)

5) 矿物+PU 未卷曲的: 首次出现白锈的平均小时数=320 首次出现红锈的平均小时数=1460 红锈达5%的平均小时数=1652

(Bacote 20)

6) 矿物+PU 卷曲的: 首次出现白锈的平均小时数=320 首次出现红锈的平均小时数>408 红锈达5%的平均小时数>408

7) 矿物+B17 卷曲的: 首次出现白锈的平均小时数>408 首次出现红锈的平均小时数>408 红锈达5%的平均小时数>408

8) 矿物+B18 卷曲的: 首次出现白锈的平均小时数>408 首次出现红锈的平均小时数>408 红锈达5%的平均小时数>408

例 40

本例验证了当用热固型环氧面涂时按照本发明的工艺方法形成的表面的挠性、耐腐蚀性和二次工艺的耐性。

用事先镀有 0.2-0.3 密耳镀锌的 15 磅铆钉装载 6 英寸直径、12 英寸长的镀桶。每个铆钉具有 0.75 英寸直径的头部、0.25 英寸直径的杆并且全长为 1.05 英寸。于 70—75C 温度下在矩形罐内的 25 加仑的溶液中对铆钉进行矿化处理 15 分钟。利用 Aldonex DC 电源在 12V 供应直流电并且电流在 22—28 安培 (24 安培的平均值) 的范围内。阴极连接该桶, 而采用两个标准的 4 英寸 x12 英寸的冷轧钢取样管 (ACT 实验室) 作为阳极并且布置在罐的两侧。矿化处理完成之后, 将桶从溶液中转出 30 秒以便使过量溶液滴干, 然后在去离子水漂洗液中转动 30 秒并再次滴干, 同时从溶液中转出。然后将铆钉从桶中倒入 6 英寸实验室尺寸的 New Holland 自旋干燥机内, 并且利用 30 秒的正循环和 30 秒的反循环自旋掉过量的溶液。其后, 在包括 2vol. % 的双 (三乙氧基甲硅烷基) 乙烷 (来自 Gelest, Inc. 的 CAS # 16086-37-4) 和 98 vol. % 的乙醇 (10wt. %) 溶液和去离子水 (90wt. %) 的溶液中将铆钉浸渍 5 秒钟, 然后如前所示进行自旋以便除去过量的溶液。然后, 将铆钉浸渍在第二硅烷溶液中, 该溶液的制备与第一硅烷溶液类似, 只是含有 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲基硅烷 (Silquest A-186, OSI Specialties)。自旋掉过量溶液并且在外界环境温度下将铆钉干燥 5 分钟, 同时进行自旋。在 Ronci 浸渍—自旋机内利用浸渍—自旋技术用金属颗

粒充填的环氧面漆 (B17-Magni Industries) 涂布铆钉。在包括 90C 暴露区的商业带式炉内使该涂层固化 10 分钟, 然后在 205C 再固化 20 分钟。用同一组镀锌铆钉来制备一个比较组铆钉, 但是利用黄色的六价铬酸盐对流涂布来代替矿物涂布, 其后用 Magni B17 进行同样的涂布。然后, 将铆钉作为堆积和非堆积样品安装在电压纸板上。通过利用 ASTM B-117 方法将铆钉暴露于盐雾中, 来评估铆钉的耐腐蚀性。结果如下: (暴露的小时数)

矿物+B17 未堆积的: 首次出现白锈的平均小时数>3240 首次出现红锈的平均小时数>4736 红锈达 5%的平均小时数>5400

矿物+B17 堆积的: 首次出现白锈的平均小时数=1680 首次出现红锈的平均小时数>5400 红锈达 5%的平均小时数>5400

铬酸盐+B17 未堆积的: 首次出现白锈的平均小时数=928 首次出现红锈的平均小时数=2360 红锈达 5%的平均小时数=2856

铬酸盐+B17 堆积的: 首次出现白锈的平均小时数=72 首次出现红锈的平均小时数=888 红锈达 5%的平均小时数=1651

上述结果表明矿物处理使结合有 B17 面漆的六价铬酸盐具有优越的性能, 并且正如堆积性能所揭示的, 该矿物处理还具有相当好的耐损坏性。

例 41

本例描述了将含有面漆的氟聚合物施加到矿化表面上。利用 Sterling 6 英寸直径、12 英寸长的转动微型桶, 于 70—75C 的温度下在矩形罐内的 25 加仑溶液中对以下五种部件进行矿化处理。

4.25 英寸长、5/8 英寸直径的镀锌 B7 合金双头螺栓 (19 件)

5/8 英寸直径的镀锌 2H 螺母

60mm 长的 M10 部分螺旋的镀锌 10.9 级平头螺丝

2.25 英寸长、3/8 英寸直径的完全螺旋的镀锌级 8 六法兰角型平头螺丝

2.25 英寸长、3/8 英寸直径的部分螺旋的镀锌级 8 六法兰角型平头螺丝

在同一轮中处理 C、D 和 E 组, 而在单独一轮中处理 A&B 组。对于处理 C、D&E 组的同一轮, 利用 Aldonex DC 电源在 12V 供应直流电并且电流在 25—30 安培 (27 安培的平均值) 的范围内。而用于处理 A&B 组的那一轮的电流在 23—32 安培 (27 安培的平均值) 的范围内。阴极连接该桶并且在用于处理 A&B 组的那一轮中采用尺寸不变的铂涂布的铈筛网阳极。而在用于处理 C、D&E 组的那一轮中采用六个标准的 4 英寸 x12 英寸的冷轧钢取样管 (ACT 实验室) 作为阳极。矿化处理完成之后, 将桶从溶液中转出 30 秒以便滴干过量溶液, 然后从桶中倒入 6 英寸实验室尺寸的 New Holland 自旋干燥机内, 并且利用 30 秒的正循环和 30 秒的反循环自旋掉过量的溶液。其后, 在包括 2vol. % 的双 (三乙氧基甲硅烷基) 乙烷 (来自 Gelest,

Inc.的 CAS # 16086-37-4) 和 98 vol. % 的乙醇 (10wt. %) 溶液和去离子水 (90wt. %) 的溶液中将这此部件浸渍 5 秒钟, 然后如前所示进行自旋以便除去过量的溶液。然后, 将这此部件浸渍在第二硅烷溶液中, 该溶液的制备与第一硅烷溶液类似, 只是含有 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷 (来自 Gelest, Inc.的 CAS#3388-04-3)。自旋掉过量溶液并且在外界环境温度下将部件干燥 5 分钟, 同时进行自旋。

矿化 5/8 英寸直径的镀锌双头螺栓并用上述的硅烷溶液漂洗, 然后用氟聚合物面漆 (由 Whitford 提供的 Xylan(R)) 进行涂布。所有的平头螺栓接收两层 1424/524 面漆 (黏度: 49sec.#2Zahn, 72°F), 并且一组平头螺栓在 Xylan 面漆之下还接收金属填充的环氧 (Magni B06J: 49sec.#2Zahn, 72°F) 涂底层。要求两层 Xylan 的颜色均一。标准螺母不结合在被涂布的平头螺栓上。以下列出了盐雾结果。

锌板上的 Xylan 1424/524+矿物 & 硅烷

样品类型	首先出现白锈的小时数	首先出现红锈的小时数	红锈达 5%的小时数
C	240	624	1272
E	144	936	1752
D	528	1440	2064
D	168	1272	2520
E	144	1104	2064
E	336	1272	2064
平均值	260	1108	1956

锌板上的 Xylan 1424/524+矿物、硅烷&Magni B06J 底漆

样品类型	首先出现白锈的小时数	首先出现红锈的小时数	红锈达 5%的小时数
E	624	3456	5376
E	480	3048	4728
E	480	3936	>5616
D	144	3456	>5616
D	144	1368	4008
D	480	2520	4536
平均值	392	2964	>4980

*在 5616 小时的盐雾暴露中试验是不连续的

镀锌上的 Xylan (带有螺母的双头螺栓) +矿物 & 硅烷

样品类型	首先出现白锈的小时数	首先出现红锈的小时数	红锈达 5%的小时数

AB	144**	1056	3072
AB	144**	1056	>4008
AB	48**	1176	3072
AB	288**	1824	>4008
AB	288**	2712	>4008
AB	360**	2928	>4008
平均值	212**	1792	>3696

*在 4008 小时的盐雾暴露中试验是不连续的

**白锈出现表面之间的边缘处的螺母上

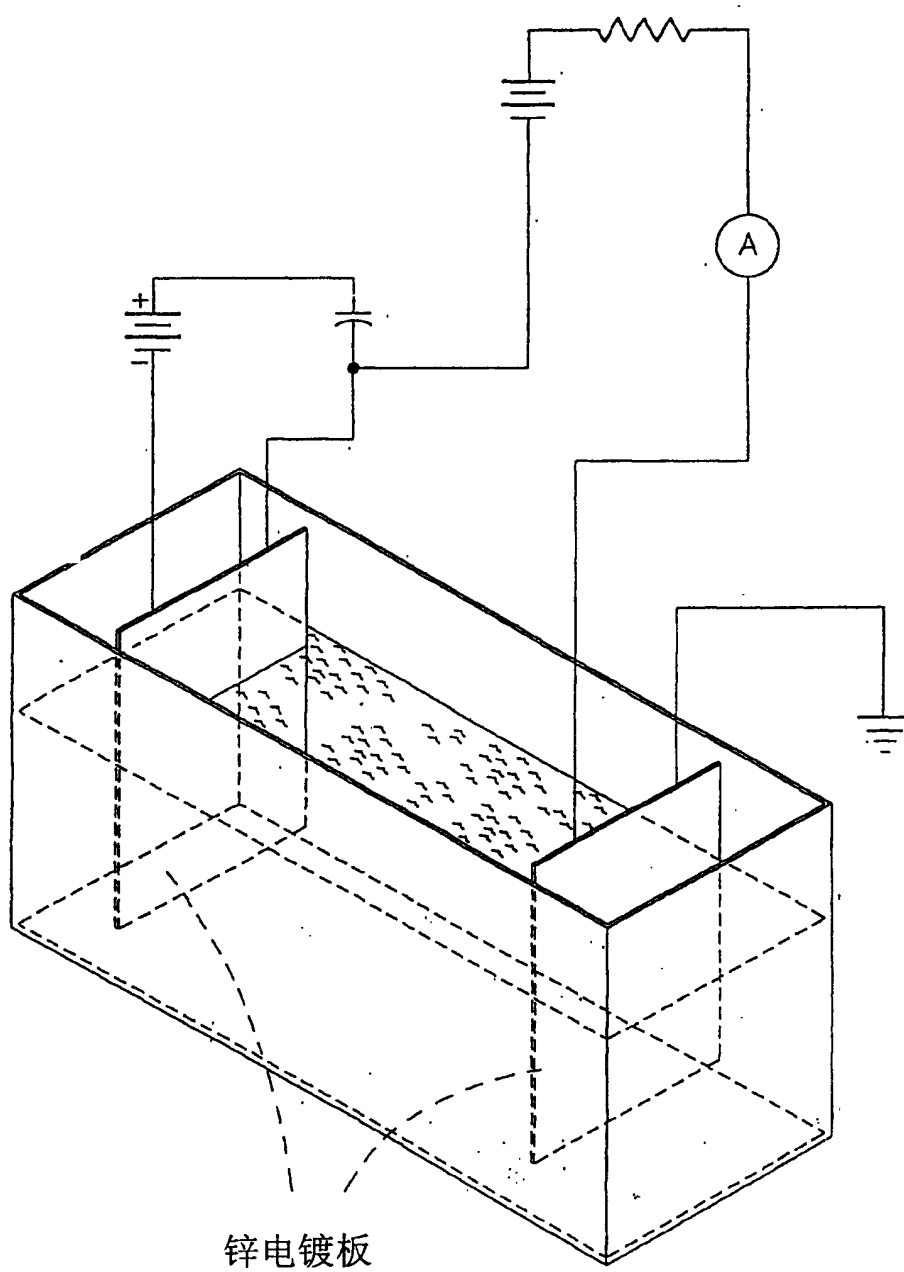


图 1

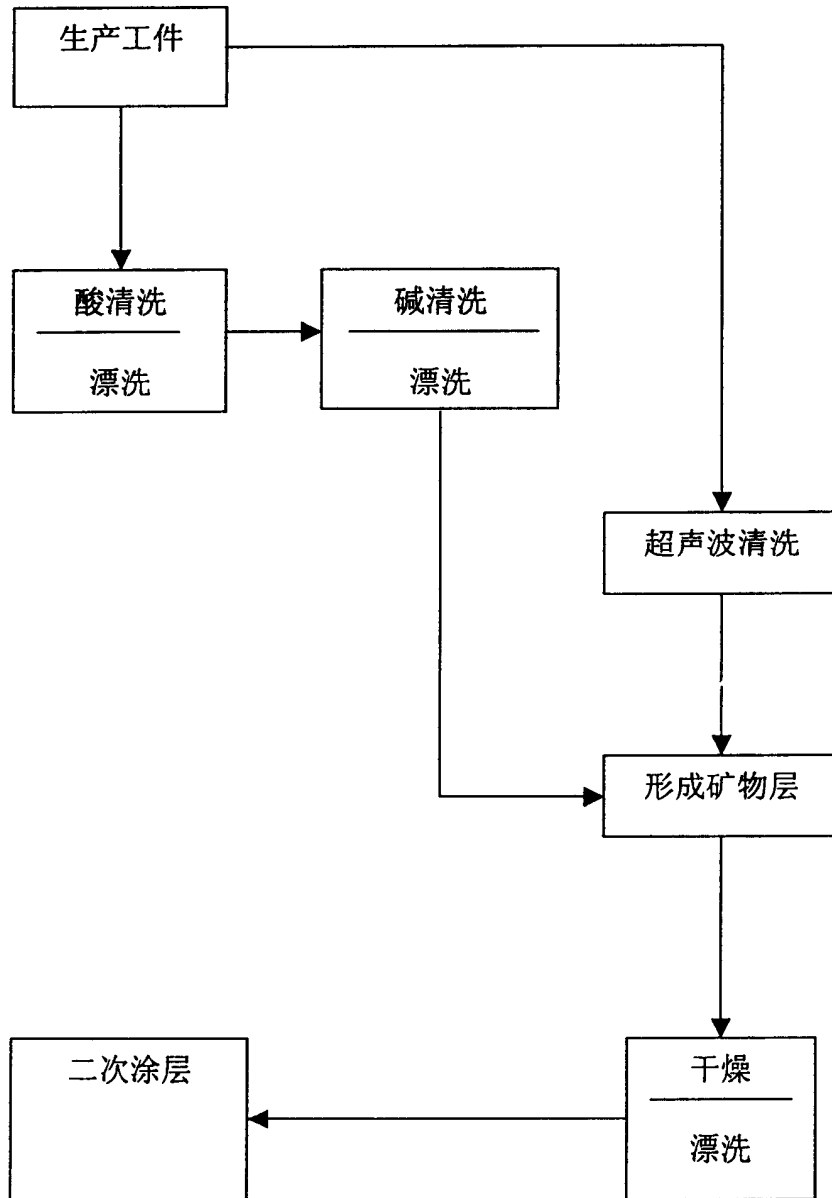


图 2