

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101535528 B

(45) 授权公告日 2012.03.21

(21) 申请号 200780041439.7

(22) 申请日 2007.09.13

(30) 优先权数据

102006052919.7 2006.11.08 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.05.07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/059628 2007.09.13

(87) PCT申请的公布数据

W02008/055726 DE 2008.05.15

(73) 专利权人 汉高两合股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 扬-威廉·布劳沃 延斯·克勒默

马蒂亚斯·哈马赫尔

斯特凡·温克尔斯

弗兰克-奥利弗·皮拉雷克

马克·巴尔策

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

G23C 22/36(2006.01)

(56) 对比文件

DE 10322446 A1, 2004.12.09,

WO 02070782 A3, 2003.12.11,

DE 10231279 B3, 2004.01.29,

审查员 童晓晨

权利要求书 6 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

用于钝化金属复合材料表面的含 Zr/Ti 的磷酸盐化溶液

(57) 摘要

本发明涉及水性组合物和金属表面的抗腐蚀性转化处理方法。所述水性组合物特别适合于处理组合在复合结构中的多种金属材料,特别是钢或镀锌钢或者合金镀锌钢以及所述材料的所有组合,所述复合结构至少部分地由铝或其合金构成。基于磷酸盐化溶液的水性组合物除了锆和钛的水溶性化合物外,还含有根据本发明的量的游离氟离子,其比例不仅允许所述钢和镀锌钢和/或合金镀锌钢的表面磷酸盐化,而且还在同时将铝表面钝化的情况下导致与铝基底相关的低的酸蚀速率。经历根据本发明所述的转化处理的金属材料、组件和复合结构适合用于机动车制造中的车身构造、用于船舶制造、用于建筑业以及用于大型家用电器的生产。

1. 用于金属表面的抗腐蚀性转化处理的水性组合物,所述金属表面包含钢或镀锌钢或合金镀锌钢或铝及其任意组合的表面,所述组合物含有:

(a) 5 ~ 50g/l 的磷酸根离子,

(b) 0.3 ~ 3g/l 的锌 (II) 离子,

(c) 总共 1 ~ 200ppm 的锆和 / 或钛的一种或多种水溶性化合物,相对于元素锆和 / 或钛计,

(d) 用氟离子敏感电极测量的量为 1 ~ 400ppm 的游离氟离子,

其特征在于,

对应于式 (I) 的商 λ 至少为 4,但不大于 10,

$$\lambda = \frac{F/mM}{\sqrt{Me/mM}} \quad (I)$$

F/mM 和 Me/mM 分别指游离氟离子的浓度 F/mM 和锆的浓度 Me/mM,在每种情况下,折合成以 mM 表示的浓度单位。

2. 根据权利要求 1 所述的水性组合物,其特征在于,所述水性组合物具有不超过 3 点的游离酸含量和不超过 26 点的总酸含量,其中所述游离酸含量的点数是通过将所述水性组合物的 10ml 样品稀释到 50ml 并将其用 0.1N 氢氧化钠溶液滴定到 pH 值为 3.6 而测定的,和其中消耗的氢氧化钠溶液的 ml 数就是所述点数,而总酸含量是通过滴定至 pH 值为 8.5 而相应地测定的。

3. 用于金属表面的抗腐蚀性转化处理的水性组合物,所述金属表面包含钢或镀锌钢或合金镀锌钢或铝及其任意组合的表面,所述组合物含有:

(a) 5 ~ 50g/l 的磷酸根离子,

(b) 0.3 ~ 3g/l 的锌 (II) 离子,

(c) 总共 1 ~ 200ppm 的锆和 / 或钛的一种或多种水溶性化合物,相对于元素锆和 / 或钛计,

(d) 用氟离子敏感电极测量的量为 1 ~ 400ppm 的游离氟离子,

其特征在于,

对应于式 (I) 的商 λ 至少为

$$\frac{Zr/mM}{Zr/mM + Ti/mM} \cdot 4 + \frac{Ti/mM}{Zr/mM + Ti/mM} \cdot 6,$$

但不大于

$$\frac{Zr/mM}{Zr/mM + Ti/mM} \cdot 10 + \frac{Ti/mM}{Zr/mM + Ti/mM} \cdot 14,$$

$$\lambda = \frac{F/mM}{\sqrt{Me/mM}} \quad (I)$$

F/mM 和 Me/mM 分别指游离氟离子的浓度 F/mM 和锆和 / 或钛的浓度 Me/mM,在每种情况下,折合成以 mM 表示的浓度单位,所述水性组合物具有不超过 3 点的游离酸含量和不超过 26 点的总酸含量,其中所述游离酸含量的点数是通过将所述水性组合物的 10ml 样品稀释到 50ml 并将其用 0.1N 氢氧化钠溶液滴定到 pH 值为 3.6 而测定的,和其中消耗的氢氧化钠溶液的 ml 数就是所述点数,而总酸含量是通过滴定至 pH 值为 8.5 而相应地测定的。

4. 根据权利要求 3 所述的水性组合物,其特征在於,对应于式 (I) 的商 λ ,对于仅含有如下物质的水溶性化合物作为组分 (c) 的那些组合物而言:

- (i) 锆,至少为 5,但不超过 8;
- (ii) 钛,至少为 7,但不超过 12。

5. 根据权利要求 1 或 3 所述的水性组合物,其特征在於,所述组合物还含有至少一种如下量的下述加速剂:

0.3 至 4 g/l	氯酸根离子
0.01 至 0.2 g/l	亚硝酸根离子
0.05 至 4 g/l	硝基胍
0.05 至 4 g/l	N-甲基吗啉的 N-氧化物
0.2 至 2 g/l	间硝基苯磺酸根离子
0.05 至 2 g/l	间硝基苯甲酸根离子
0.05 至 2 g/l	对硝基苯酚
1 至 150 mg/l	游离或结合形式的氢过氧化物
0.1 至 10 g/l	游离或结合形式的羟基胺
0.1 至 10 g/l	还原糖

6. 根据权利要求 1 或 3 所述的水性组合物,其特征在於,所述组合物还含有一种或多种下述量的阳离子:

0.001 至 4 g/l	锰 (II)
0.001 至 4 g/l	镍 (II)
0.001 至 4 g/l	钴 (II)
0.002 至 0.2 g/l	铜 (II)
0.2 至 2.5 g/l	镁 (II)
0.2 至 2.5 g/l	钙 (II)
0.01 至 0.5 g/l	铁 (II)
0.2 至 1.5 g/l	锂 (I)
0.02 至 0.8 g/l	钨 (VI)

7. 根据权利要求 1 或 3 所述的水性组合物,其特征在於,所述水性组合物具有的游离酸含量至少为 0 点,但不超过 2 点,其特征还在于,总酸含量为至少 20 点,但不超过 24 点,其中所述游离酸含量的点数是通过将所述水性组合物的 10ml 样品稀释到 50ml 并将其用 0.1N 氢氧化钠溶液滴定到 pH 值为 3.6 而测定的,和其中消耗的氢氧化钠溶液的 ml 数就是所述

点数,而总酸含量是通过滴定至 pH 值为 8.5 而相应地测定的。

8. 根据权利要求 1 或 3 所述的水性组合物,其特征在于,所述的水性组合物具有的 pH 值不小于 2.2,但不大于 3.8。

9. 金属表面的抗腐蚀性转化处理方法,所述金属表面除了钢和 / 或镀锌钢和 / 或合金镀锌钢的表面外,还包含铝的表面,其特征在于,将清洁过的和脱脂的金属表面与前述权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的水性组合物接触。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于,在另外的方法步骤中,在进行或不进行中间的水冲洗的情况下,用电浸涂涂层涂覆以所述方式处理过的金属表面,其中表面覆盖性的结晶磷酸盐层以 $0.5 \sim 4.5\text{g}/\text{m}^2$ 层加载量存在于所述钢、镀锌钢和合金镀锌钢的表面上,和非结晶转化层存在于所述铝表面上。

11. 根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于,在所述金属表面已经与根据权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的水性组合物接触之后,不进行钝化性后冲洗。

12. 根据权利要求 9 所述的方法,其中在所述金属表面已经与根据权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的水性组合物接触之后,在进行或不进行用水中间冲洗的情况下,进行钝化性后冲洗。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其特征在于,所述钝化性后冲洗具有的 pH 值范围为 3.5 至 5.5,并含有总共 200 至 1500ppm 的锆和 / 或钛的含氟配合物,相对于元素锆和 / 或钛计,和任选含有 10 至 100ppm 的铜 (II) 离子。

14. 金属表面的抗腐蚀性转化处理方法,所述金属表面除了钢和 / 或镀锌钢和 / 或合金镀锌钢的表面外,还包含铝的表面,其特征在于,

(A) 将清洁过的和脱脂的金属表面与如下的水性组合物接触,所述水性组合物含有:

(a) $5 \sim 50\text{g}/\text{l}$ 的磷酸根离子,

(b) $0.3 \sim 3\text{g}/\text{l}$ 的锌 (II) 离子,

(c) 总共 $1 \sim 200\text{ppm}$ 的锆和 / 或钛的一种或多种水溶性化合物,相对于元素锆和 / 或钛计,

(d) 用氟离子敏感电极测量的量为 $1 \sim 400\text{ppm}$ 的游离氟离子,

其中对应于式 (I) 的商 λ 至少为

$$\frac{\text{Zr}/\text{mM}}{\text{Zr}/\text{mM} + \text{Ti}/\text{mM}} \cdot 4 + \frac{\text{Ti}/\text{mM}}{\text{Zr}/\text{mM} + \text{Ti}/\text{mM}} \cdot 6,$$

但不大于

$$\frac{\text{Zr}/\text{mM}}{\text{Zr}/\text{mM} + \text{Ti}/\text{mM}} \cdot 10 + \frac{\text{Ti}/\text{mM}}{\text{Zr}/\text{mM} + \text{Ti}/\text{mM}} \cdot 14,$$

$$\lambda = \frac{F/\text{mM}}{\sqrt{\text{Me}/\text{mM}}} \quad (\text{I})$$

F/mM 和 Me/mM 分别指游离氟离子的浓度 F/mM 和锆和 / 或钛的浓度 Me/mM,在每种情况下,折合成以 mM 表示的浓度单位;

(B) 在进行或不进行中间的水冲洗的情况下,经历钝化性后冲洗,所述钝化性后冲洗含有总共 200 至 1500ppm 的锆和 / 或钛的含氟配合物,相对于元素锆和 / 或钛计,和任选含有 10 至 100ppm 的铜 (II) 离子,所述钝化性后冲洗具有的 pH 值范围为 3.5 至 5.5 ;和

(C) 在进行或不进行中间的水冲洗的情况下,用电浸渍涂层进行涂覆。

15. 金属表面的抗腐蚀性转化处理方法,所述金属表面除了钢和/或镀锌钢和/或合金镀锌钢的表面外,还包含铝的表面,其特征在于,

(A) 将清洁过的和脱脂的金属表面与如下的水性组合物接触,所述水性组合物含有:

(a) 5 ~ 50g/l 的磷酸根离子,

(b) 0.3 ~ 3g/l 的锌(II)离子,

(c) 总共 1 ~ 200ppm 的锆和/或钛的一种或多种水溶性化合物,相对于元素锆和/或钛计,

(d) 用氟离子敏感电极测量的量为 1 ~ 400ppm 的游离氟离子,

其中对应于式(I)的商 λ 至少为

$$\frac{Zr/mM}{Zr/mM + Ti/mM} \cdot 4 + \frac{Ti/mM}{Zr/mM + Ti/mM} \cdot 6,$$

但不大于

$$\frac{Zr/mM}{Zr/mM + Ti/mM} \cdot 10 + \frac{Ti/mM}{Zr/mM + Ti/mM} \cdot 14,$$

$$\lambda = \frac{F/mM}{\sqrt{Me/mM}} \quad (I)$$

F/mM 和 Me/mM 分别指游离氟离子的浓度 F/mM 和锆和/或钛的浓度 Me/mM,在每种情况下,折合成以 mM 表示的浓度单位;和

(B) 在进行或不进行中间的水冲洗的情况下,但不在步骤(A)之后进行钝化性后冲洗的情况下,将根据步骤(A)处理的金属表面用电浸渍涂层进行涂覆。

16. 根据权利要求 14 和 15 中任一项所述的方法,其特征在于,对应于式(I)的商 λ ,对于在步骤(A)中的仅含有如下物质的水溶性化合物作为组分(c)的水性组合物而言:

(i) 锆,至少为 5,但不超过 8;

(ii) 钛,至少为 7,但不超过 12。

17. 根据权利要求 14 和 15 中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤(A)中的水性组合物还含有至少一种如下量的下述加速剂:

0.3 至 4 g/l	氯酸根离子
0.01 至 0.2 g/l	亚硝酸根离子
0.05 至 4 g/l	硝基胍
0.05 至 4 g/l	N-甲基吗啉的 N-氧化物
0.2 至 2 g/l	间硝基苯磺酸根离子
0.05 至 2 g/l	间硝基苯甲酸根离子
0.05 至 2 g/l	对硝基苯酚
1 至 150 mg/l	游离或结合形式的氢过氧化物
0.1 至 10 g/l	游离或结合形式的羟基胺
0.1 至 10 g/l	还原糖

18. 根据权利要求 14 和 15 中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤 (A) 中的水性组合物还含有一种或多种下述量的阳离子:

0.001 至 4 g/l	锰 (II)
0.001 至 4 g/l	镍 (II)
0.001 至 4 g/l	钴 (II)
0.002 至 0.2 g/l	铜 (II)
0.2 至 2.5 g/l	镁 (II)
0.2 至 2.5 g/l	钙 (II)
0.01 至 0.5 g/l	铁 (II)
0.2 至 1.5 g/l	锂 (I)
0.02 至 0.8 g/l	钨 (VI)

19. 根据权利要求 14 和 15 中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤 (A) 中的水性组合物具有的游离酸含量至少为 0 点,但不超过 3 点,和总酸含量为至少 20 点,但不超过 26,其中所述水性组合物的温度保持在 20 至 65°C 的范围内,其中所述游离酸含量的点数是通过将所述水性组合物的 10ml 样品稀释到 50ml 并将其用 0.1N 氢氧化钠溶液滴定到 pH 值为 3.6 而测定的,和其中消耗的氢氧化钠溶液的 ml 数就是所述点数,而总酸含量是通过滴定至 pH 值为 8.5 而相应地测定的。

20. 根据权利要求 14 和 15 中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤 (A) 中的水性组合物具有的 pH 值不小于 2.2,但不大于 3.8,其中温度保持在 20 至 65°C 的范围内。

21. 根据权利要求 14 和 15 中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤 (A) 之后,以此种方式处理过的金属表面具有表面覆盖性的结晶磷酸盐层,该层以 0.5 ~ 4.5g/m² 层加载量存在于所述钢、镀锌钢和合金镀锌钢的表面上,和非结晶转化层,该层存在于所述铝表面

上。

22. 金属组件,其含有钢和 / 或镀锌钢和 / 或合金镀锌钢的表面以及至少一个铝表面,其中,所述钢和镀锌钢和合金镀锌钢的表面涂覆有层重量为 0.5 至 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 的表面覆盖性的结晶磷酸盐层,而非结晶转化层在所述铝表面上形成,其特征在于,所述金属组件根据权利要求 9 ~ 21 中任一项进行预处理。

23. 根据权利要求 22 所述的金属组件用于机动车制造中的车身构造、船舶制造、建筑业以及用于生产大型家用电器的用途。

用于钝化金属复合材料表面的含 Zr/Ti 的磷酸盐化溶液

技术领域

[0001] 本发明涉及水性组合物,并涉及金属表面的抗腐蚀性转化处理方法。所述水性组合物特别适合于处理在复合结构中组合的多种金属材料,特别是钢或镀锌钢或者合金镀锌钢以及所述材料的所有组合,所述复合结构至少部分地由铝或其合金构成。在本文下文中,提到“铝”总是包括合金,该合金由大于 50 原子%的铝组成。取决于如何实施所述方法,根据本发明处理的复合结构的金属表面可以在随后的浸涂过程中被均匀涂覆,并具有优异的粘附性,使得可省略所述转化处理的金属表面的后钝化。本发明的水性组合物对于处理金属表面的显然的优点在于:以获得对所述金属表面进行优异钝化和对于随后施加涂层具有充分的涂层粘合性的方式,在钢或镀锌钢或合金镀锌钢表面的情况下用结晶磷酸盐层选择性涂覆不同的金属表面,和在铝表面上用非结晶转化层涂覆。因此,采用本发明的水性组合物使得采用一步法进行组合在复合结构中的金属表面的抗腐蚀性预处理是可能的。

背景技术

[0002] 在与本发明特别相关的机动车生产领域中,越来越多地使用组合在复合结构中的不同金属材料。在车身构造中,主要采用许多不同的钢,因为它们具有特定的材料性质,但同样越来越多地使用轻金属,它们在相当大地降低整个车身重量的方面具有特别的重要性。在机动车车身中的铝的平均比例近年来已经从 1998 年的 6kg 上升至 2002 年的 26kg,并预计到 2008 年进一步上升至约 50kg,该量对应的比例为典型中级机动车未整饰的车身的约 10 重量%。为了考虑这种发展,适当的是开发新的车身保护的途径或者进一步发展现有的用于所述未整饰车身的抗腐蚀性处理的方法和组合物。

[0003] 在常规的磷酸盐化浴中,铝离子在所述浴的溶液中积聚导致所述磷酸盐化过程的显著劣化,特别是转化层的品质。均匀的结晶磷酸盐层在铝三价阳离子的存在下不会在钢表面上形成。铝离子因此起到在磷酸盐化过程中使浴中毒的作用,在部分包括铝表面的车身的标准处理的情况下,必须被合适的添加剂有效掩蔽。铝离子的合适的掩蔽可以通过加入氟离子或含氟配合物例如 SiF_6^{2-} 而实现,如在 US5683357 中公开的那样。取决于由另外加入氟离子导致的酸蚀攻击的强度,六氟铝酸盐,例如以冰晶石的形式,可从所述浴溶液中沉淀出来,并很大程度上导致在所述磷酸盐化浴中形成淤积物,因此显著使所述磷酸盐化过程明显更复杂。另外,仅在升高的酸蚀速率下,因此在相对较高的游离氟离子浓度下,磷酸盐层才在铝表面上形成。控制所定义的浴参数,特别是游离氟离子含量,在此对于充分抗腐蚀性保护和良好的涂层粘附性是非常重要的。铝表面不充分的磷酸盐化总是要求在随后处理步骤中的后钝化。相反,一旦涂底漆完成,由非均匀沉积磷酸盐层导致的可见的瑕疵原则上是不可修复的。

[0004] 在复合结构中,钢和 / 或镀锌钢组件与铝组件的整体磷酸盐化因此仅可能在特定条件下完成并需要精确的浴参数控制和在进一步的方法步骤中采用合适的后钝化。相关的技术控制复杂性可使得必须在设备体系中分配和储存含氟化物的溶液,其从实际磷酸盐化过程中分离出。另外,对于沉淀的六氟铝酸盐,升高的维护和处置成本降低了效率并且对于

这样的设备的整个收支平衡表具有负面的影响。

[0005] 因此,需要改进用于除了铝部件外还含有由钢和任选镀锌钢制得的复合组件,例如机动车车身的预处理方法。整个预处理预计的效果是在所有存在的金属表面上产生转化层或钝化层,其适合作为涂层的抗腐蚀性基底,特别是在阴极电浸涂之前。

[0006] 现有技术公开了多种双阶段预处理方法,其采用的共同方式是在第一步骤中将结晶磷酸盐层沉积到钢和任选镀锌钢和合金镀锌钢表面上的过程,和在进一步随后的步骤中钝化所述铝表面。这些方法公开于公开文本 W099/12661 和 W002/066702 中。原则上,所述方法应被设计使得在第一步骤中,所述钢或镀锌钢表面被选择性磷酸盐化,这还可以在第二方法步骤中的后钝化时保留,然而在铝表面上没有磷酸盐晶体形成,其可以在随后的浸涂过程中从涂层材料显现出来。在所述铝表面上的这样的“晶体簇”构成了在所述涂层中的不规则性,所述铝表面包括在随后的底漆涂层中,所述不规则性不仅破坏所述涂覆的表面的均匀视觉外观,而且可能导致涂层局部破坏,并且同样必须被绝对避免。

[0007] 本教导所基于的现有技术涉及描述于德国公开专利申请 DE10322446 中,并如之前所讨论的那样在涂覆多种材料表面中获得充分的选择性的方法。DE10322446 采用常规磷酸盐化并且对其补充以水溶性锆和 / 或钛化合物,存在特定量的,但不超过 5000ppm 的游离氟离子。从 DE10322446 的教导中可知,在至少部分包含铝的金属表面的转化处理中使用的这种含锆和 / 或含钛的磷酸盐化溶液使得可以仅将非结晶钝化层沉积到所述铝表面上,每单位面积的所沉积的任何分离的磷酸盐晶体的质量共计不超过 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0008] DE10322446 还教导了当使用其中锆和或钛的总含量为 10 至 1000ppm,优选 50 至 250ppm 的磷酸盐化溶液时,可以省略磷酸化金属表面和铝表面二者的后钝化。

[0009] 如果采用 DE10322446 公开的教导和在其中说明的示例性实施方案,那么包括至少部分铝表面的金属表面的转化处理的单阶段过程会在持续升高的氟化物含量的情况下进行,这伴随着升高的酸蚀速率和因此大量的铝离子进入到所述浴溶液中。需要克服与此相关的在浴控制和不可避免地由在所述磷酸盐化浴中升高的淤积物形成导致的处理中技术复杂性。另外,沉降的铝酸盐颗粒可能仍保留在以此方式转化处理的组件之上,其在沉积所述底漆涂层之后,对所涂覆的组件的视觉外观具有负面影响,或者还损害所述涂层粘附性和所述涂层的机械耐性。

发明内容

[0010] 因此,本发明的目的是确定如下条件,在所述条件下,基于 DE10322446 的教导的浴溶液适合于转化处理组合在复合结构中的金属表面,该表面除了钢和镀锌钢表面之外,还至少部分包括用于在所有表面上产生均匀连续转化层的铝表面,所述转化层允许立即随后涂覆以有机浸涂涂层,无需中间的后钝化,和克服上述由过高的酸蚀速率导致的技术问题。

[0011] 本发明因此涉及用于抗腐蚀性转化处理如下金属表面的水性组合物,所述金属表面包括钢或镀锌钢或合金镀锌钢或铝及其任意组合的表面,该组合物含有:

[0012] (a) $5 \sim 50\text{g}/\text{l}$ 的磷酸根离子,

[0013] (b) $0.3 \sim 3\text{g}/\text{l}$ 的锌 (II) 离子,

[0014] (c) 总共 $1 \sim 200\text{ppm}$ 的锆和 / 或钛的一种或多种水溶性化合物,相对于元素锆和

/ 或钛计,

[0015] 其特征在于,在所述水性组合物中还存在用氟离子敏感性电极测量的量为 1 ~ 400ppm 的游离氟离子。

[0016] 为了确保在这种浴组合物中最小的酸蚀速率,所述酸蚀速率特别由游离氟离子的比例确定,并且同时确保选择性磷酸化所述钢和 / 或镀锌钢和 / 或合金镀锌钢表面,所述铝表面仅接受非结晶的锆和 / 或钛基钝化层,所述游离氟离子的浓度不应独立于所述锆和 / 或钛化合物的浓度而被最优化。

[0017] 已经证明,根据本发明可以确定对应于下式 (I) 的表征所述水性组合物的钝化性的商 λ :

$$[0018] \quad \lambda = \frac{F/mM}{\sqrt{Me/mM}} \quad (I)$$

[0019] F/mM 和 Me/mM 分别指游离氟离子 (F) 的浓度和锆和 / 或钛的浓度 (Me),在每种情况下,折合成以 mM (10^{-3} mol/l) 表示的浓度单位。对于下面仅含有锆作为组分 (c) 的本发明的水性组合物而言,所述商 λ 应至少为 4,或者在仅含有钛作为组分 (c) 的水性组合物的情况下,应至少为 6。对于根据本发明含有两种组分 (c),即锆和钛化合物的水性组合物而言,根据式 (I) 的商 λ 应当不小于

$$[0020] \quad \frac{Zr/mM}{Zr/mM + Ti/mM} \cdot 4 + \frac{Ti/mM}{Zr/mM + Ti/mM} \cdot 6。$$

[0021] 如果所述商下降到低于根据本发明确定的这些最小值以下,在钢和 / 或镀锌钢表面上转化层的形成以有利于锆和 / 或钛基钝化的方式被替代,并且不再确保沉积均匀和连续的磷酸盐层。相反,增加 λ 值与增加酸蚀速率是同义的,其反过来有利于铝表面的磷酸盐化,并且可形成“晶体簇”,所述晶体簇在随后的底漆涂覆方面是不希望的。

[0022] 对于所述商 λ 最优的范围,在所述范围处,为了本发明的目的获得所有金属表面的均匀钝化,并且保持可接受的酸蚀速率,并因此使可接受的铝离子进入到所述浴溶液中,所述范围如下所述:

[0023] 根据本发明,对于仅含有如下物质的水溶性化合物作为组分 (c) 的水性组合物而言,商 λ 为:

[0024] (i) 锆,至少为 4,优选至少 4.5 和特别优选至少 5,但不超过 10 和优选不超过 8;

[0025] (ii) 钛,至少为 6,优选至少 6.5 和特别优选至少 7,但不超过 14 和优选不超过 12;

[0026] (iii) 锆和钛二者,不大于

$$[0027] \quad \frac{Zr/mM}{Zr/mM + Ti/mM} \cdot 10 + \frac{Ti/mM}{Zr/mM + Ti/mM} \cdot 14。$$

[0028] 在根据本发明所述的水性组合物中游离氟离子的比例在此借助于氟离子敏感玻璃电极而以电势测定法测定。所述测量方法、校准和测定游离氟离子浓度的方法的详细说明在本发明的示例性实施方式的说明中提供。

[0029] 在本发明的多种实施方案中使用锆化合物在技术上提供比使用钛化合物更好的结果,并且因此是优选的。例如,可以使用配合的含氟酸或其盐。

[0030] 用于抗腐蚀性转化处理的本发明的水性组合物除了

- [0031] 0.3 至 3g/l Zn(II) 和
- [0032] 5 至 40g/l 磷酸根离子和
- [0033] 1 至 200ppm 的锆和 / 或钛的一种或多种水溶性化合物,
- [0034] 相对于元素锆和 / 或钛计
- [0035] 之外,还可含有至少一种如下加速剂:
- [0036] 0.3 至 4g/l 氯酸根离子
- [0037] 0.01 至 0.2g/l 亚硝酸根离子
- [0038] 0.05 至 4g/l 硝基胍
- [0039] 0.05 至 4g/l N- 甲基吗啉的 N- 氧化物
- [0040] 0.2 至 2g/l 间硝基苯磺酸根离子
- [0041] 0.05 至 2g/l 间硝基苯甲酸根离子
- [0042] 0.05 至 2g/l 对硝基苯酚
- [0043] 1 至 150mg/l 游离或结合形式的氢过氧化物
- [0044] 0.1 至 10g/l 游离或结合形式的羟基胺
- [0045] 0.1 至 10g/l 还原糖。

[0046] 这样的加速剂在现有技术中常用作作为磷酸盐化浴的组分,并通过使由酸攻击金属表面产生的氢立即氧化而起到“氢捕获剂”的功能,并且在这样过程中,它们自身被还原。所述加速剂,其减少了气体氢在金属表面上的生成,显著促进了均匀结晶磷酸锌层的形成。

[0047] 经验已经说明,如果还存在一种或多种如下阳离子,则改进了采用根据本发明的水性组合物制成的结晶磷酸锌层的抗腐蚀性保护和涂层粘附性:

- [0048] 0.001 至 4g/l 锰 (II)
- [0049] 0.001 至 4g/l 镍 (II)
- [0050] 0.001 至 4g/l 钴 (II)
- [0051] 0.002 至 0.2g/l 铜 (II)
- [0052] 0.2 至 2.5g/l 镁 (II)
- [0053] 0.2 至 2.5g/l 钙 (II)
- [0054] 0.01 至 0.5g/l 铁 (II)
- [0055] 0.2 至 1.5g/l 锂 (I)
- [0056] 0.02 至 0.8g/l 钨 (VI)。

[0057] 所述锌浓度的优选范围为约 0.3 至约 2g/l,和特别是约 0.8 至约 1.4g/l。更高的锌含量不会对采用本发明的水性组合物的转化处理产生任何显著的优点,但在所述处理浴中导致增加的淤积物水平。然而,如果主要是镀锌的表面被磷酸盐化并且因此由酸蚀导致的额外的锌进入到所述处理浴中,则在操作的处理浴中可能出现升高的锌含量。除了锌离子外还含有锰和镍离子的用于转化处理的水性组合物对于磷酸盐化领域的普通技术人员而言公知作为三阳离子磷酸盐化溶液,并且也高度适合于本发明的目的。最高至 3g/l 比例的硝酸盐,如在磷酸盐化中常用的,还促进了均匀和连续的结晶磷酸盐层在所述钢、镀锌钢和合金镀锌钢表面上的形成。

[0058] 另外,六氟硅酸盐阴离子可以被加入到用于抗腐蚀性转化处理的水性组合物中,因为它们能够与引入到所述浴溶液中的三价铝阳离子配位,使得磷酸盐化最优化,并且防

止了在镀锌的基底上“形成斑点”，形成斑点是在表面上局部出现增加的酸蚀速率，伴随着无定形白色磷酸锌的沉积。

[0059] 对于本发明的转化处理而言水性组合物的另一个重要的参数是其游离酸和总酸含量。游离酸和总酸对于磷酸盐化浴是重要的控制参数，因为它们是所述酸的酸蚀攻击性和所述处理溶液的缓冲能力的量度，并对可获得的层重量具有对应地主要影响。对于本发明，所述水性处理溶液优选具有的游离酸含量，在每种情况下按优选性增加排序为：至少 0 ; 0.2 ; 0.5 ; 0.8 ; 1 点，但不超过 3 ; 2.5 ; 2 ; 1.5 点。在这种情况下应当存在的所述处理溶液的总酸含量，在每种情况下按优选性增加排序为至少 20 ; 21 ; 22 点，但不超过 26 ; 25 ; 24 点。术语“游离酸”对于在磷酸盐化领域中的普通技术人员而言是公知的。本发明的用于确立所述游离酸和总酸含量的具体测定方法在实施例部分说明。在此，所述水性处理溶液的 pH 值，在每种情况下逐渐优选地顺序为优选不小于 2.2 ; 2.4 ; 2.6 ; 2.8，但不大于 3.6 ; 3.5 ; 3.4 ; 3.3 ; 3.2。

[0060] 本发明的水性组合物用于由金属材料组合的复合结构的转化处理的应用，所述金属材料至少部分还包括铝表面，在将所述表面进行清洁和脱脂之后通过将所述表面与本发明的水性组合物接触，例如通过喷雾或浸渍，在浴温度范围为 20-65°C 下进行一定的时间间隔，所述时间间隔被调整到在所述浴设备中的对流条件和对于待被处理的复合结构的构成是典型的。通常在这种浸渍之后立即用自来水或去离子水进行冲洗操作，可能的是，在将富含所述处理溶液组分的冲洗水处理之后，循环一些冲洗水组分到本发明的浴溶液中。在有或没有这种冲洗步骤的情况下，以此方式处理的复合结构的金属表面可以在另外的步骤中被提供底漆涂层，优选有机电浸涂涂层。

[0061] 作为利用本发明的处理溶液对在复合结构中的金属材料表面进行转化处理的这种一步法的替代方案，可以在另外的步骤中采用或不采用中间冲洗操作而实施对所述磷酸盐化的和 / 或钝化的金属表面进行的利用如下水性组合物的后钝化过程，所述水性组合物含有至少 200 至 1500ppm 的锆和 / 或钛的含氟配合物，相对于元素锆和 / 或钛计，和任选含有 10 至 100ppm 的铜 (II) 离子。这样的后钝化溶液的 pH 值的范围是 3.5 至 5.5。

[0062] 根据这种方法转化处理的尤其由钢和 / 或镀锌钢和 / 或合金镀锌钢组件和铝组件组合的复合结构在其金属表面上包括 0.5 至 4.5g/m² 的磷酸盐化层重量，其中在所述金属表面上形成结晶磷酸锌层。

[0063] 可用本发明的水性组合物处理以形成转化层的金属表面优选是钢、镀锌钢和合金镀锌钢连同铝和铝合金，其中所述铝合金具有的合金含量为小于 50 原子%，可以考虑的其它合金组分是硅、镁、铜、锰、锌、铬、钛和镍。所述金属表面可以仅由一种金属材料组成，或者由所述材料在复合结构中任何希望的组合而组成。

[0064] 根据本发明转化处理的金属材料、组件和复合结构用于机动车车身构造、用于船舶制造、用于建筑业和用于生产大型家用电器。

具体实施方式

[0065] 实施例

[0066] 本发明的水性组合物和转化处理金属表面的对应的工艺顺序在冷轧钢 (CRS ST1405, 得自 Sidca)、热浸镀锌钢 (HDG, 得自 Thyssen) 和铝 (AC120) 的金属测试片上测试。

[0067] 用于本发明处理所述金属测试片的工艺顺序,如原则上也是在机动车车身生产中常规的工艺顺序,在表 1 中示出。通过碱性清洁和脱脂预处理所述金属片,并在冲洗操作之后,采用含有磷酸钛的活化溶液准备用于本发明的转化处理。由申请人生产的常规市售的产品用于此目的: **Ridoline**[®] 1569A, **Ridosol**[®] 1270, **Fixodine**[®] 50CF。

[0068] 通过将 10ml 浴样品稀释到 50ml 并将其用 0.1N 氢氧化钠溶液滴定到 pH 值为 3.6 而测定游离酸点数。消耗的氢氧化钠溶液的 ml 数就是所述点数。总酸含量通过滴定至 pH 值为 8.5 而相应地被测定。

[0069] 在本发明的用于转化处理的水性组合物中游离氟离子的含量借助于电势测量膜电极 (inoLab pH/IonLevel 3, 得自 WTW) 确定。所述膜电极含有氟离子敏感玻璃电极 (F501, 得自 WTW) 和参比电极 (R503, 得自 WTW)。通过将所述两个电极一起连续浸渍到校正溶液中而进行两点校正,所述校正溶液具有 100ppm 和 1000ppm 的含量,由得自 Merck 的没有添加缓冲液的 **Titrisol**[®] 氟化物标准制备。所得测量值用各自氟化物含量“100”或“1000”进行校正,并输入到测量仪器中。玻璃电极的陡度然后在测量仪器上以 mV/10ppm 氟离子含量计显示,并且通常为 -55 至 -60mV。以 ppm 表示的氟离子含量然后可通过将所述两个电极浸渍到本发明的浴溶液中而直接测定,然而其中所述浴溶液已经被冷却。

[0070]

表 1: 铝 (AC 120)、CRS ST1405 (Sidca) 和 HDG (Thyssen) 的转化处理过程

方法步骤	1.碱性清洁	2.冲洗操作	3.活化	4.磷酸盐化	5.冲洗操作	6.干燥
配方	4.0% Ridoline 1569A 0.2% Ridosol 1270	去离子水* ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)	0.08% Fixodine 50 CF, 在去离子水中	Zn: 1.1 g/l Mn: 1.1 g/l Ni: 1.0 g/l Zr: 0-50 ppm PO ₄ : 15.7 ppm NO ₃ : 2.1 g/l SiF ₆ : 0.5 g/l 游离 F: 30-100 ppm NO ₂ : 约 100 ppm	去离子水* ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)	压缩空气干燥,然后干燥箱干燥*
pH 值	10.8			FA (pH 3.6) : 1.1 TA (pH 8.5) : 22.0		
温度	58°C	约 20°C	约 20°C	51°C	约 20°C	*50°C
处理时间	4 分钟	1 分钟	45 秒钟	3 分钟	1 分钟	*60 分钟

FA (pH 3.6) / TA (pH 8.5) :

游离酸/总酸, 以对应于为在稀释比例为 1:5 的体积为 10 ml 的浴样品中获得 pH 为 3.6 (FA) 或 8.5 (TA) 所消耗的 0.1 N 氢氧化钠溶液的 ml 数表示

*在工业工艺中, 去离子水也被引入用于所述冲洗操作, 但其被部分再循环并持续处理用于此目的。一定程度的盐积聚是允许的, 使得由于工艺原因, 大于 $1 \mu\text{Scm}^{-1}$ 的比导电值对于所述冲洗水是常见的。

[0071] 表 2 显示了对于根据表 1 的工艺顺序作为游离氟离子和锆的浓度的函数的基底铝的酸蚀速率。如所预计的, 在此酸蚀速率随各氟离子浓度的升高而上升。令人惊奇地, 在铝

上的酸蚀速率通过加入 50ppm 而明显下降,并且在游离氟离子浓度为 30 至 55ppm 的情况下,所述酸蚀速率与不含有锆的用于转化处理的水性组合物相比下降了 50%。

[0072] 表 2:

[0073] 作为在本发明的水性组合物中锆和游离氟离子的浓度的函数的以 g/m^2 表示的在铝 (AC 120) 上的酸蚀速率

		游离氟离子浓度, F/ppm				
		30	55	80	100	
[0074]	锆浓度, Zr/ppm	0	0.90	1.03	-	1.17
		10	0.95	1.07	-	1.20
		20	0.79%	1.00	1.03	1.06
		30	0.58%	0.80	0.88	0.95
		40	0.47%	0.62	0.73	0.85
		50	0.44%	0.50%	-	0.75
<p>%在游离氟离子和锆的这些浓度组合的情况下, λ 值低于 4 通过清洁的和脱脂的基底相对于根据表 1 转化处理的基底, 在 25 °C 下, 在 65 wt%HNO_3 水溶液中 15 分钟除去转化层后的重量差确定酸蚀速率</p>						

[0075] 同时,如从表 3 中可见的,铝表面的转化可以通过逐渐增加锆浓度而以有利于锆基钝化的方式从纯的磷酸盐化改变。在游离氟离子的浓度为 55ppm 的情况下,仅 10ppm 的锆就足以几乎完全抑制在铝表面上形成结晶磷酸锌层,然而该层既不均匀也不连续地覆盖所述表面。另外,由表 3 中可知,仅从约 100ppm 的游离氟离子含量和在完全没有锆的处理溶液中才在铝上形成均匀和连续的磷酸锌层,必须接受铝基底升高的酸蚀速率(表 2)。

[0076] 表 3:

[0077] 作为在本发明的水性组合物中锆和游离氟离子的浓度的函数的以 g/m^2 表示的在铝 (AC 120) 上的层重量

		游离氟离子浓度, F/ppm				
		30	55	80	100	
[0078]	锆浓度, Zr/ppm	0	2.20 ZPh 不好	3.00/<1.5* ZPh 不好	-	3.80 ZPh 好
		10	0.32 P 好	0.40/12.0* P 好	-	0.74 P 好
		20	0.32% P 好	0.40/27.9* P 好	0.45 P 好	0.48 P 好
		30	0.33% P 好	0.47/37.0* P 好	0.53 P 好	0.56 P 好
		40	0.27% P 好	0.39/44.0* P 好	0.49 P 好	0.62 P 好
		50	0.33% P 好	0.37%/37.0* P 好	-	0.60 P 好
<p>*在如下金属片上通过 X-射线荧光分析 (XFA) 测量的以 g/m^2 表示的锆加载量, 所述金属片在游离氟离子含量为 55 ppm 和锆含量为 0-55 ppm 情况下涂覆。</p> <p>%在游离氟离子和锆的这些浓度组合的情况下, λ 值低于 4</p> <p>ZPh: 磷酸锌层</p> <p>P: 钝化层</p> <p>不好/好: 由视觉评价覆盖程度而确定的等级</p> <p>通过根据表 1 转化处理的基底相对于在 25°C 下, 在 65 wt%HNO_3 水溶液中 15 分钟除去转化层后的基底的重量差确定层重量</p>						

[0079] 对于在冷轧钢上的根据本发明的转化处理, 相应的研究显示 (表 4), 在游离氟离子含量为大于 55ppm 时, 最高至 50ppm 的锆含量对锌磷酸盐化不会具有不利的影响。相反, 基于层重量和层品质的视觉评价, 显而易见的是在低氟离子浓度下, 磷酸盐化过程被抑制, 并且在钢表面上获得锆基钝化层。令人惊奇地, 已经发现, 当商 λ 下降到低于 4 的值时, 特别符合这种情况。

[0080] 表 4:

[0081] 作为在本发明的水性组合物中锆和游离氟离子的浓度的函数的以 g/m^2 表示的在 CRS ST1405(Sidca-Stahl) 上的层重量

[0082]

		游离氟离子浓度, F/ppm			
		30	55	80	100
锆浓度, Zr/ppm	0	2.6 ZPh 好	-	-	-
	10	3.8 ZPh 好	-	-	-
	20	0.1% P 不好	3.2 ZPh 好	2.6 ZPh 好	2.6 ZPh 好
	30	0.1% P 不好	3.3 ZPh 好	2.4 ZPh 好	2.4 ZPh 好
	40	0.2% P 不好	3.1 ZPh 好	2.5 ZPh 好	2.4 ZPh 好
	50	0.2% P 不好	-	-	2.9 ZPh 好

%在游离氟离子和锆的这些浓度组合的情况下, λ 值低于 4

ZPh: 磷酸锌层

P: 钝化层

不好/好: 由视觉评价覆盖程度而确定的等级, 为了本发明的目的, 在钢基底自身上的钝化被定级为“不好”。

通过根据表 1 转化处理的基底相对于在 25°C 下, 在 65 wt% HNO_3 水溶液中 15 分钟除去转化层后的基底的重量差确定层重量

[0083] 对于热浸镀锌钢表面的转化处理, 获得类似的结果 (表 5)。在此同样, 锌磷酸盐化通过在恒定游离氟离子含量的情况下增加锆浓度而逐渐被锆基钝化替代, 同样在这种基底上, 用于这种在钝化类型中的转变的严格的浴参数表征为 λ 值低于 4。大于 4.5g/m^2 的过高的磷酸锌层的层重是磷酸盐层的低阻隔作用的指标, 同时表征在 λ 值下降的情况下从具有理想结晶度的锌磷酸盐化向纯锆基钝化的转变。

[0084] 表 5:

[0085] 作为在本发明的水性组合物中锆和游离氟离子的浓度的函数的以 g/m^2 表示的在 HDG (Thyssen) 上的层重量

[0086]

		游离氟离子浓度, F/ppm			
		30	55	80	100
锆浓度, Zr/ppm	0	2.2 ZPh 好	-	-	-
	10	3.2 ZPh 好	-	-	-
	20	4.8% ZPh 不好	3.8 ZPh 好	3.7 ZPh 好	3.1 ZPh 好
	30	1.0% P 不好	4.0 ZPh 好	3.8 ZPh 好	3.0 ZPh 好
	40	0.9% P 不好	3.8 ZPh 好	3.7 ZPh 好	3.3 ZPh 好
	50	0.8% P 不好	-	-	2.5 ZPh 好

%在游离氟离子和锆的这些浓度组合的情况下, λ 值低于 4

ZPh: 磷酸锌层

P: 钝化层

不好/好: 由视觉评价覆盖程度确定的等级, 为了本发明的目的, 在 HDG 基底自身上的钝化被定级为“不好”。

通过根据表 1 转化处理的基底相对于在 25°C 下, 在 5 wt%CrO₃ 水溶液中 5 分钟除去转化层后的基底的重量差确定层重量

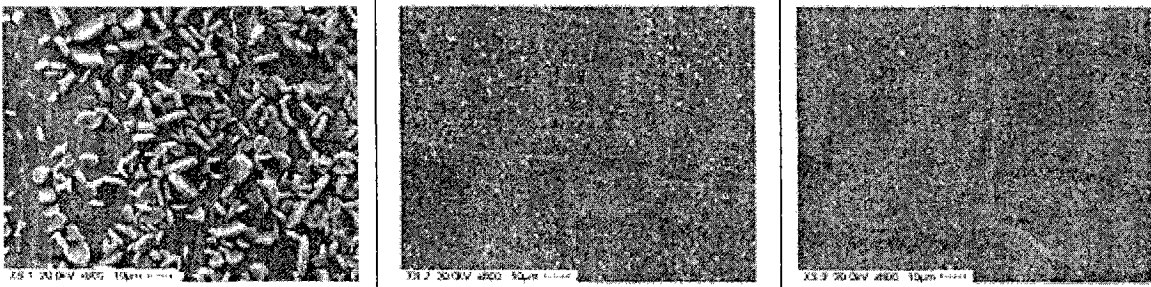
[0087] 加入锆化合物抑制铝表面的磷酸盐化这样一个事实也可被铝表面在根据本发明类型(根据表 1)的转化处理完成后的电子显微照片说明。因此,表 6 说明了在恒定含量的游离氟离子的情况下,铝表面的形态如何随着锆的浓度增加变化。在所述浴溶液中没有锆的情况下,发现具有升高长径比的薄片状磷酸盐晶体的形成,而没有连续结晶磷酸盐层存在。这样的涂层作为一步转化处理的最终产物完全不适于充分的抗腐蚀性保护,并且以此方式处理的组件将必须经历后钝化。然而,仅加入 10ppm 的锆就导致磷酸盐化的抑制。在所述表面上没有看见磷酸盐晶体或分离的“晶体簇”,使得在通过形成无定形锆基转化层而充分钝化的情况下,本发明的目的完全被达到。然而,仅在磷酸盐化钢和 / 或镀锌钢表面可以发生的条件占主要地位的情况下才是这样。

[0088] 表 6:

[0089] 在本发明的水性组合物中游离氟离子含量为 55ppm 的情况下,转化处理的铝片

(AC120) 的扫描电子显微镜 (SEM) 照片

[0090]

锆: 0 ppm λ 值: 未确定 LW: 3.00 g/m ² Zr: <1.5 mg/m ²	锆: 10 ppm λ 值: 8.7 LW: 0.40 g/m ² Zr: 12.0 mg/m ²	锆: 20 ppm λ 值: 5.6 LW: 0.40 g/m ² Zr: 27.9 mg/m ²
		
LW: 通过根据表 1 转化处理的基底相对于在 25°C 下, 在 65 wt%HNO ₃ 水溶液中 15 分钟除去转化层后的基底的重量差确定的以 g/m ² 表示的层重量 Zr: 通过 X 射线荧光分析 (XFA) 确定的以 mg/m ² 表示的锆加载量		

[0091] 锆和 / 或钛浓度随着在所述水性处理溶液中的游离氟离子浓度的系统变化对多种基底铝 (AC120)、CRS ST1405 (Sidca-Stahl) 和 HDG (Thyssen) 的转化层的形成的影响如下所述。

[0092] 为了转化处理的目的, 采用与表 1 的方法步骤相同的方法步骤, 将所涉及的金属片清洁、冲洗、活化和然后与本发明的对应于表 1 的, 但包含如下组分的水性处理溶液接触:

[0093] a) 0-70ppm 的以 H₂ZrF₆ 形式的锆, 或

[0094] b) 0-70ppm 的以 K₂TiF₆ 形式的钛, 或

[0095] c) 在每种情况下, 0-30ppm 的分别以 H₂ZrF₆ 和 K₂TiF₆ 形式的锆和钛。

[0096] 表 8 至 10 含有, 作为在每种情况下采用的处理溶液 a) 至 c) 的商 λ 的函数的, 在冷轧钢上的磷酸盐化的视觉评价, 因为连续的和均匀的磷酸锌层的形成在这种基底上是特别关键的。为了视觉评价的目的, 将所述金属测试片细分成线的栅格, 其方式为每个约 1cm² 正方形区域被单独评价。从所有单个区域加在一起的覆盖程度的中值然后提供以所研究的金属片面积的百分比表示的特定金属片用磷酸盐层的整体覆盖程度的半定量测量, 所述面积由至少 64 个单独区域组成。本领域普通技术人员在此可以基于它们不同的反射率和 / 或颜色而区别涂覆的和未涂覆的区域。磷酸盐化的区域在所有金属基底上具有无光泽的灰色外观, 而未涂覆的区域具有金属光泽, 和钝化的区域具有带蓝色的至紫色的光泽。

[0097] 表 8:

[0098] 在根据实施例 2a 的转化处理之后, 在 CRS ST1405 (Sidca-Stahl) 上的磷酸盐层的层重量和视觉评价

[0099]

编号	Zr, 单位 ppm	游离氟离子 [#] , 单位 ppm	λ 值	视觉评价*	LW, 单位 g/m ²
1	0	23	-	F: 10/B: 10	3.6
2	5	23	5.1	F: 10/B: 10	3.3
3	10	22	3.5	F: 1/B: 1	-
4	6	22	4.5	F: 10/B: 10	3.7
5	10	22	3.5	F: 0/B: 0	-
6	10	30	4.7	F: 10/B: 9	3.7
7	10	45	7.1	F: 10/B: 10	3.4
8	15	45	5.8	F: 10/B: 10	3.6
9	30	43	3.9	F: 1/B: 1	-
10	30	76	6.9	F: 10/B: 10	3.2
11	50	75	5.3	F: 10/B: 10	2.8
12	70	77	4.6	F: 10/B: 9	2.9
13	70	90	5.4	F: 10/B: 10	3.1

[#] 利用氟离子敏感玻璃电极在冷却的浴溶液中测量

* 视觉评价, 从 0 到 10 的等级

10 对应于 100% 的连续结晶磷酸盐层

1 对应于 10% 的连续结晶磷酸盐层

0 对应于纯的钝化层/没有磷酸盐化

F/B: 正面/背面; 面向搅拌器的暴露于升高的浴移动的金属片侧为正面

L/W: 层重量, 单位为 g/m², 由在 70°C 下, 在 5 wt%CrO₃ 水溶液中 15 分钟除去转化

层后的重量差确定

$$\lambda \text{ 值: } \lambda = F / mM / \sqrt{Zr / mM}$$

[0100] 表 9:

[0101] 在根据实施例 2b 的转化处理之后, 在 CRS ST1405 (Sidca-Stahl) 上的磷酸盐层的层重量和视觉评价

[0102]

编号	Ti, 单位 ppm	游离氟离子 [#] , 单位 ppm	λ值	视觉评价*	LW, 单位 g/m ²
1	0	25	-	F: 10/B: 10	4.1
2	3	24	5.0	F: 9/B: 8	-
3	3	28	5.8	F: 10/B: 9	4.9
4	4	30	5.4	F: 10/B: 9	4.7
5	4	42	7.6	F: 10/B: 10	4.1
6	6	43	6.3	F: 10/B: 8	4.6
7	6	74	10.9	F: 10/B: 10	3.9
8	12	74	7.7	F: 10/B: 10	4.0
9	14	100	9.6	F: 10/B: 10	4.2
10	20	100	8.0	F: 10/B: 10	3.8
11	30	102	6.7	F: 9/B: 9	-
12	30	138	9.1	F: 10/B: 10	3.7
13	60	138	6.4	F: 10/B: 9	4.1
14	70	138	5.9	F: 9/B: 9	4.2

[#] 利用氟离子敏感玻璃电极在冷却的浴溶液中测量

* 视觉评价, 从 0 到 10 的等级

10 对应于 100% 的连续结晶磷酸盐层

1 对应于 10% 的连续结晶磷酸盐层

0 对应于纯的钝化层/没有磷酸盐化

F/B: 正面/背面; 面向搅拌器的暴露于升高的浴移动的金属片侧为正面

L/W: 层重量, 单位为 g/m², 由在 70°C 下, 在 5 wt%CrO₃ 水溶液中 15 分钟除去转化层后的重量差确定

λ值: $\lambda = F / mM / \sqrt{Ti / mM}$

[0103] 表 10:

[0104] 在根据实施例 2c 的转化处理之后, 在 CRS ST1405 (Sidca-Stahl) 上的磷酸盐层的层重量和视觉评价

[0105]

编号	Zr, 单位 ppm	Ti, 单位 ppm	游离氟离子 [#] , 单位 ppm	λ值	视觉评价	LW, 单位 g/m ²
1	0	0	20	-	F: 10/B: 10	3.7
2	4	4	20	2.9	F: 0/B: 0	-
3	4	4	30	4.4	F: 9/B: 9	4.5
4	4	4	38	5.5	F: 10/B: 10	4.1
5	8	8	40	4.1	F: 0/B: 0	-
6	8	8	78	8.0	F: 10/B: 10	4.0
7	12	12	78	6.5	F: 10/B: 10	3.8
8	30	30	71	3.8	F: 0/B: 0	-
9	30	30	95	5.0	F: 10/B: 10	4.0
10	30	30	114	6.0	F: 10/B: 10	3.9

[#] 利用氟离子敏感玻璃电极在冷却的浴溶液中测量

* 视觉评价，从 0 到 10 的等级

10 对应于 100% 的连续结晶磷酸盐层

1 对应于 10% 的连续结晶磷酸盐层

0 对应于纯的钝化层/没有磷酸盐化

F/B: 正面/背面；面向搅拌器的暴露于升高的浴移动的金属片侧为正面

L/W: 层重量，单位为 g/m²，由在 70℃ 下，在 5 wt%CrO₃ 水溶液中 15 分钟除去转化层后的重量差确定

$$\lambda \text{值: } \lambda = F / mM / \sqrt{Zr / mM + Ti / mM}$$