

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780006613.4

[51] Int. Cl.

C23C 22/56 (2006.01)

C23C 22/57 (2006.01)

C23C 22/74 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 5 月 6 日

[11] 公开号 CN 101426955A

[22] 申请日 2007.2.22

[21] 申请号 200780006613.4

[30] 优先权

[32] 2006.2.24 [33] DE [31] 102006009116.7

[86] 国际申请 PCT/DE2007/000339 2007.2.22

[87] 国际公布 WO2007/095927 德 2007.8.30

[85] 进入国家阶段日期 2008.8.25

[71] 申请人 格哈德海舍股份有限公司

地址 德国施韦格恩

[72] 发明人 P·柯尼希 G·海舍

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

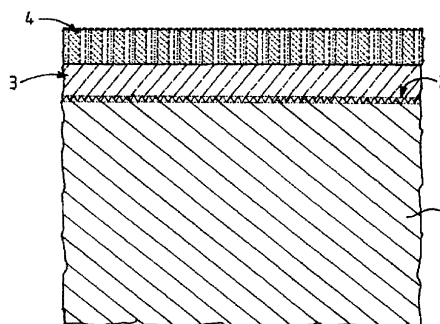
权利要求书 5 页 说明书 11 页 附图 5 页

[54] 发明名称

耐腐蚀基材及其制造方法

[57] 摘要

对耐腐蚀基材涂布不含铬(VI)的耐腐蚀双层涂层。该基材主要由铝、铝合金、镁或镁合金组成。第一层湿化学施加的无机钝化层直接设置在该基材上,以及第二层包含纳米级颗粒的有机改性的聚硅氧烷层直接设置在该钝化层上。



1、耐腐蚀基材，其包括不含铬（VI）的耐腐蚀双层涂层，其中该基材主要由铝、铝合金、镁或镁合金组成，其特征在于，一层湿化学施加的无机钝化层直接设置在该基材上，以及一层有机改性的聚硅氧烷层直接设置在该钝化层上。

2、如权利要求1所述的基材，其特征在于，所述钝化层不含磷。

3、如权利要求1或2所述的基材，其特征在于，所述有机改性的聚硅氧烷层不含磷。

4、如前述权利要求之一所述的基材，其特征在于，所述钝化层包含铬（III）。

5、如权利要求4所述的基材，其特征在于，所述钝化层还包含钠或钾。

6、如前述权利要求之一所述的基材，其特征在于，所述钝化层是转化层，其包括所施加的钝化层的成分以及所述基材的成分。

7、如前述权利要求之一所述的基材，其特征在于，所述钝化层的层重为 100 mg/m^2 至 500 mg/m^2 。

8、如前述权利要求之一所述的基材，其特征在于，所述钝化层的厚度 a 为 $0.2 \mu\text{m} \leq a \leq 2 \mu\text{m}$ 。

9、如前述权利要求之一所述的基材，其特征在于，所述有机改性的聚硅氧烷层的厚度 d 为 $1\ \mu\text{m} \leq d \leq 30\ \mu\text{m}$ ，优选为 $2\ \mu\text{m} \leq d \leq 25\ \mu\text{m}$ ， $5\ \mu\text{m} \leq d \leq 25\ \mu\text{m}$ 。

10、如权利要求 1 至 9 之一所述的基材，其特征在于，所述有机改性的聚硅氧烷层的厚度 d 为 $1\ \mu\text{m} \leq d \leq 3\ \mu\text{m}$ 。

11、如前述权利要求之一所述的基材，其特征在于，所述有机改性的聚硅氧烷层包含环氧基取代的聚硅氧烷及封端的异氰酸酯。

12、如前述权利要求之一所述的基材，其特征在于，所述有机改性的聚硅氧烷层包含硬化且交联的聚合物网络。

13、如前述权利要求之一所述的基材，其特征在于，所述有机改性的聚硅氧烷层是纳米晶体。

14、如前述权利要求之一所述的基材，其特征在于，所述有机改性的聚硅氧烷层由纳米级颗粒构成。

15、如权利要求 1 至 14 之一所述的基材，其中所述基材包含压铸铝合金。

16、如权利要求 15 所述的压铸铝基材，其特征在于，所述压铸铝合金是 AlSi12 、 $\text{AlSi12}(\text{Cu})$ 、 AlMg3Si 、 AlSi10Mg 、 $\text{AlSi10Mg}(\text{Cu})$ 、 AlSi9Cu3 或 AlMg9 。

17、如权利要求 1 至 14 之一所述的基材，其中所述基材包含塑性铝合金。

18、如权利要求 17 所述的塑性铝合金基材，其特征在于，所述塑性铝合金是 AlMg1、AlMg1.5、AlMgSi0.5 或 AlZnMgCu0.5。

19、如权利要求 1 至 14 之一所述的基材，其特征在于，所述基材包含镁合金 AZ91、AM50 及 AM60 中的一种。

20、如前述权利要求之一所述的基材，其特征在于，所述基材在含酸气氛中于最高约为 250℃ 的温度下使用。

21、如前述权利要求之一所述的基材，其特征在于，所述基材是汽车的废气设备或具有排气循环的废气设备的部件。

22、如权利要求 1 至 20 之一所述的基材，其特征在于，所述基材是加热设备或热能设备或烟气设备的部件。

23、不含铬（VI）的无机湿化学施加的层作为在铝基材、铝合金基材、镁基材或镁合金基材上的不含铬（VI）的耐腐蚀双层涂层的底层的用途。

24、不含铬（VI）的有机改性的聚硅氧烷层作为在铝基材、铝合金基材、镁基材或镁合金基材上的不含铬（VI）的耐腐蚀双层涂层的上层的用途。

25、用于制造耐腐蚀基材的方法，其中该基材涂布有不含铬（VI）的耐腐蚀双层涂层，该方法包括以下步骤：

- 提供主要由铝、铝合金、镁或镁合金组成的基材，
- 以湿化学法在该基材上直接施加一层不含铬（VI）的无机钝化层，

- 在该钝化层上直接施加一层不含铬(VI)的有机改性的聚硅氧烷层。

26、如权利要求 25 所述的方法，其特征在于，所述基材是汽车的废气设备的部件、加热设备的部件、热能设备的部件或烟气设备的部件。

27、如权利要求 25 或 26 所述的方法，其特征在于，通过浸渍或喷射施加所述钝化层。

28、如权利要求 25 至 27 之一所述的方法，其特征在于，通过浸渍、喷射或喷雾施加所述有机改性的聚硅氧烷层。

29、如权利要求 25 至 28 之一所述的方法，其特征在于，所述基材首先使用含水的碱性清洁剂加以清洁。

30、如权利要求 29 所述的方法，其特征在于，所述基材随后通过酸性或碱性的浸蚀液以及表面的酸性活化而加以清洁。

31、如权利要求 25 至 30 之一所述的方法，其特征在于，施加所述钝化层直至 100 mg/m^2 至 500 mg/m^2 的层重。

32、如权利要求 25 至 30 之一所述的方法，其特征在于，在沉积所述钝化层之后，至少干燥所述钝化层的表面。

33、如权利要求 25 至 30 之一所述的方法，其特征在于，处理所施加的钝化层，从而使施加在其上的溶液与基材材料之间产生化学反应，并因此形成所述钝化层。

34、如权利要求 25 至 33 之一所述的方法，其特征在于，在沉积所述有机改性的聚硅氧烷层之后，使所述有机改性的聚硅氧烷层硬化。

35、如权利要求 34 所述的方法，其特征在于，在硬化时通过封端的异氰酸酯使环氧基取代的聚硅氧烷交联形成聚合物网络。

36、如权利要求 25 至 35 之一所述的方法，其特征在于，在硬化法中，通过纳米级颗粒形成所述有机改性的聚硅氧烷层。

耐腐蚀基材及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种耐腐蚀基材，尤其是具有不含铬（VI）的耐腐蚀涂层的基材，及其制造方法。

背景技术

例如由钢和铝制成的金属板和金属部件通常具有防止腐蚀性介质及氧气侵蚀该板或部件的涂层。此外，通过该涂层可以提高在其上施加的油漆的粘着性，这进一步提高了该部件的耐腐蚀性。该涂层的耐腐蚀性在预定的测试条件下进行测试，例如根据 DIN 50 021 SS 的盐喷雾测试或者风蚀试验。

一些耐腐蚀涂层具有含铬（VI）的组成。但是，因为铬（VI）的毒性，含铬（VI）的涂层不再是所期望的。因此，最近几年开发了不含铬（VI）的代用产品，例如第 US 6,375,726 号美国专利所述。

对于这些标准的耐腐蚀条件具有可接受的耐腐蚀性数值的一些不含铬（VI）的代用涂层已经存在。但是，这些不含铬（VI）的涂层的耐腐蚀性对于某些基材材料是不足的，不足以用于高腐蚀性环境中。

在其他测试中可以确定，目前获得的不含铬（VI）的涂层的耐腐蚀性不足以用于高腐蚀性的含酸气氛中。例如在汽车的废气设备内，尤其是在具有废气循环及烟气设备的废气设备中，会产生含酸气氛。这些应用具有其他的前提条件，该涂层应当在更高的温度，例如最高 120℃ 或最高 250℃ 下，仍然具有耐腐蚀性。但是，已经开发的不含铬（VI）的涂层在这些条件下于短时间后就出现腐蚀现象。

该问题对于某些金属及合金更加重要，例如铝合金、镁合金，尤其是压铸铝合金，其由于混入的合金成分例如铜、镍、锌、锡和/或铁而具

有更弱的耐腐蚀性。此外期望该经涂布的光亮金属在不进行额外的上漆、粘结或涂胶层的情况下仍然具有足够的耐腐蚀性。这对于诸如螺栓的部件是所期望的，其安装在更大的设备内并且应当与第二部件精确匹配。

发明内容

因此，本发明的目的在于提供在高腐蚀性气氛尤其是在含酸气氛中具有更佳的耐腐蚀性的不含铬（VI）的耐腐蚀基材及其制造方法。

根据本发明，提供包括不含铬（VI）的耐腐蚀双层涂层的耐腐蚀基材。该基材主要由铝或铝合金组成。该双层耐腐蚀涂层的第一层为直接设置在基材上的一层湿化学施加的无机钝化层。第二层为有机改性的聚硅氧烷层。该聚硅氧烷层直接设置在该钝化层上。

所以，根据本发明的耐腐蚀涂层由两层组成，它们均不含铬（VI）。下层钝化层是无机的，其用湿化学法施加在该基材上。上层是有机改性的聚硅氧烷层。根据本发明的涂层的两层的组合提供更佳的耐腐蚀性。

双层涂层能够分别最优化这两层的特性，从而实现更佳的耐腐蚀性。例如可以最优化第一钝化层在基材的材料上的粘着性，从而使整个双层涂层不会从该基材脱落，并且完全覆盖该基材的表面。

可以最优化第二有机改性的聚硅氧烷层，从而使其良好地粘着在第一钝化层上，并且良好地覆盖第一钝化层。第二层原则上不需要与基材材料良好地粘合。此外，可以最优化第二有机改性的聚硅氧烷层的表面，从而使其具有下层第一钝化层所不具有的特性。

在其他的实施方案中，钝化层和/或有机改性的聚硅氧烷层不含磷。“不含磷”还表示不含磷酸盐。所以该基材不包括磷酸盐化或磷酸盐化层。因此，根据本发明的双层涂层适合于不包括表面处理的基材。

无机钝化层可以具有不同的组成。在一个实施方案中，该钝化层包含铬（III）。此外，该钝化层可以包含钠和/或钾和/或锆。这些元素可以离子的形式存在于层中。

在一个实施方案中，该钝化层是转化层。转化层包括所施加的钝化层的成分以及基材材料的成分。该转化层是由基础基材与在其上施加的溶液之间的化学反应形成的。该化学反应会导致该钝化层与该基础基材之间改善的粘着性。

具有小孔隙率或者几乎不具有孔隙率的良好涂层可以通过薄的钝化层实现。在一个实施方案中，该钝化层的厚度 a 为 $0.2\ \mu\text{m} \leq a \leq 2\ \mu\text{m}$ 。平均厚度约为 $0.5\ \mu\text{m}$ 实际上是合适的，并且是可靠地可实现的。

在一个实施方案中，有机改性的聚硅氧烷层包括硬化且交联的聚合物网络。因此根据该实施方案，该聚硅氧烷层可以作为清漆。

在一个实施方案中，有机改性的聚硅氧烷层包括环氧基取代的聚硅氧烷，其通过固有封端的异氰酸酯而交联成为聚合物网络。例如 DE 101 52 853 描述了这些混合物以及由其形成的层。在此将 DE 101 52 153 所公开的全部内容明确地并入本申请作为参考。

制造第二上层聚硅氧烷层，从而使其是紧密且均匀的，并且由于表面张力小而可提供自我清洁效应。接触角例如可以是 110° 。该高密度及均匀性是通过其中形成该层的溶胶凝胶形成机理而实现的。

可以选择沉积条件以及硬化条件，从而使第二上层聚硅氧烷层由纳米级成分形成，以产生密集且均匀的层。取决于这些条件，硬化且交联的聚硅氧烷层可以是纳米晶体。取决于混合物组成和硬化条件，该有机改性的聚硅氧烷层由纳米级颗粒构成。

在本发明的一个实施方案中，由溶液沉积该钝化层，其中该溶液包含至少一种水溶性铬（III）盐。该钝化层的层重可为 $100\ \text{mg/m}^2$ 至 $500\ \text{mg/m}^2$ 。

在本发明的一个实施方案中，有机改性的聚硅氧烷层的厚度 d 为 $1\ \mu\text{m} \leq d \leq 30\ \mu\text{m}$ ，优选为 $2\ \mu\text{m} \leq d \leq 25\ \mu\text{m}$ ， $5\ \mu\text{m} \leq d \leq 25\ \mu\text{m}$ 或 $5\ \mu\text{m} \leq d \leq 15\ \mu\text{m}$ ，而在另一个实施方案中，厚度 d 为 $1\ \mu\text{m} \leq d \leq 3\ \mu\text{m}$ 。更厚的层可以是有利的，以改善该层在基材上的覆盖率。更厚的层可具

有改善的耐腐蚀性，并因此延长基材的寿命。几乎不具有孔隙率且低的层厚度 d 约为 $1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 的紧密且稳定的层可以利用溶胶凝胶法形成。这导致低的材料消耗，从而导致减少的生产成本。

在本发明的一个实施方案中，该基材包括压铸铝合金。该压铸铝合金基材可为 GD-AlSi12、GD-AlSi12 (Cu)、GD-AlMg3Si、GD-AlSi10Mg、GD-AlSi10Mg (Cu)、GD-AlSi9Cu3 或 GD-AlMg9。

在本发明的另一个实施方案中，该基材包括塑性铝合金。该塑性铝合金可为 AlMg1、AlMg1.5、AlMgSi0.5 或 AlZnMgCu0.5。

在本发明的另一个实施方案中，该基材包括镁合金 AZ91、AM50 及 AM60 中的一种。

在一个实施方案中，该基材在含酸气氛中于最高约为 120°C 或者最高约为 250°C 的温度下使用。该气氛例如在废气的情况下产生。该基材可以是汽车的废气设备的部件，尤其是具有废气循环的废气设备，或者是加热设备或热能设备或烟气设备的部件。

汽车包括越来越多的由铝、铝合金及其他轻金属如镁及其合金制成的部件，它们由于重量更轻且废弃部件更容易再加工而越来越多的被使用。但是在欧盟二手汽车条例 (EU-Altauto-Verordnung) 及废弃电子零件条例 (Elektroschrott-Verordnung) 的框架内，含铬 (VI) 的涂层被排除。根据本发明，两层均不含铬 (VI)，所以根据本发明的涂层组合符合现在及未来的环保条例。因此，根据本发明的耐腐蚀基材可以有利地用于汽车应用中。

在某些应用中，通过额外的上漆而增加诸如螺栓的部件的尺寸是非期望的，因为这会使设备的组装变得困难。此外，清漆在汽车废气设备或发动机的提高的温度下是不稳定的。具有根据本发明的不含铬 (VI) 的双层涂层的铝基或镁基的基材无需额外上漆即具有良好的耐腐蚀性，因此同样可以有利地用于这些应用中。

本发明还提供不含铬(VI)的无机湿化学施加的层作为在铝基材、铝合金基材、镁基材或镁合金基材上的不含铬(VI)的耐腐蚀双层涂层的底层的用途。

本发明还提供不含铬(VI)的包含纳米级颗粒的有机改性的聚硅氧烷层作为在铝基材、铝合金基材、镁基材或镁合金基材上的不含铬(VI)的耐腐蚀双层涂层的上层的用途。

根据本发明,用于制造耐腐蚀基材的方法包括以下步骤。提供主要由铝、铝合金、镁或镁合金组成的基材。以湿化学法在该基材上直接施加一层无机钝化层,然后在该钝化层上直接施加一层有机改性的聚硅氧烷层。该有机改性的聚硅氧烷层包括纳米级颗粒。

双层涂层的两层在分别的步骤中施加在基材上。因此,这两层可以采用不同的沉积法进行施加。此外,这两层可以具有不同的组成。

提供的溶液包含至少一种水溶性铬(III)盐及一种碱金属盐,尤其是碱金属六氟锑酸盐,如六氟锑酸钠,并将该溶液施加在基材表面上。该溶液还可包含水溶性增稠剂及水溶性表面活性物质。第 US 6,375,726、US 6,521,029 和 US 6,527,841 号美国专利描述了这些溶液,并且可以利用其中所述的方法提供及使用。将第 US 6,375,726、US 6,521,029 和 US 6,527,841 号美国专利所公开的全部内容明确地并入本申请作为参考。

使所施加的溶液干燥,并实施加热处理以形成钝化层。

在一个实施方案中,第一钝化层是转化层。转化层的特征在于,处理溶液的成分与基材表面发生化学反应,从而在基材上直接形成耐腐蚀层,其中引入了该处理溶液的成分以及来自金属表面的金属原子或金属离子。

第二聚硅氧烷层可以采用溶胶凝胶法施加。在溶胶凝胶法中,来自溶液的胶状分布的纳米颗粒形成具有聚合物网络的化合物。该溶胶凝胶化合物可以施加在第一钝化层上,以形成纳米级聚硅氧烷层。在一个实施方案中,所形成的交联的聚合物层具有耐腐蚀且疏水的特性。

在一个实施方案中，有机改性的聚硅氧烷层包含环氧基取代的聚硅氧烷及封端的异氰酸酯。在硬化中，通过固有封端的异氰酸酯使环氧基取代的聚硅氧烷交联生成聚合物网络。从而形成第二层。

该基材提供汽车的废气设备的部件、烟气管或者用于含酸气氛中于最高为 120℃ 甚至最高为 250℃ 的温度下的部件。该基材可以是加热设备或热能设备的部件。

可以通过浸渍或喷射施加钝化层。可以通过浸渍、喷射或喷雾施加聚硅氧烷层。这些沉积法的优点在于，可以在更短的时间内完全且可靠地涂布复杂的形状。

在本发明的一个实施方案中，首先彻底清洁基材。根据基材及所施加的层的组成选择清洁措施。基材可以通过含水的碱性清洁剂加以清洁。这可以改善第一钝化层在该基材上的粘着性，以及第一钝化层的覆盖率。在其他的步骤中，随后该基材可以通过酸性或碱性的浸蚀液和表面的酸性活化而进一步清洁。

在一个实施方案中，施加钝化层直至 100 mg/m² 至 500 mg/m² 的层重。

在另一个方法步骤中，在沉积钝化层之后，至少干燥该钝化层的表面。这改善了上层第二聚硅氧烷层在第一钝化层上的粘着性，还提供更加可靠的涂层，这是因为在施加第二聚硅氧烷层之后下层的第一层的水和/或有机成分不会蒸发掉。因此，避免形成涂层中的气泡和小洞。

在沉积聚硅氧烷层之后，在另一个方法步骤中使该聚硅氧烷层硬化。

现在参照附图以及下面的其他实施例更详细地阐述本发明。

附图说明

图 1 所示为根据本发明的层结构的示意图。

图 2 所示为第二有机改性的聚硅氧烷层的质谱图。

图 3 所示为第二有机改性的聚硅氧烷层的一个质谱图。

图 4 所示为第二有机改性的聚硅氧烷层与第一钝化层之间的界面层的质谱图。

图 5 所示为第一钝化层在该层内部以及在与基材材料的界面上的质谱图。

图 6 所示为不具有钝化层的对比基材的质谱图。

图 7 所示为在基材与根据本发明的基材的钝化层之间的界面层同在与基材与直接设置在基材上的聚硅氧烷层之间的界面层的比较。

具体实施方式

基材 1 包含铝合金，并且例如是废气设备的部件。基材 1 的至少一个表面 2 涂布有第一钝化层 3。该钝化层 3 是无机的，不含磷且不含铬（VI）。该钝化层 3 同时也是转化层，该转化层由沉积溶液的金属离子及基材材料的金属离子形成。在该实施例中，第一钝化层 3 包括来自基材的铝和镁，以及来自在其上沉积的溶液的铬、锌和钠。图 5 的质谱图证明了该组成。该第一钝化层 3 的厚度约为 500 nm。

在钝化层 3 上设置第二层 4。通过在硬化过程中由固有封端的异氰酸酯使环氧基取代的聚硅氧烷交联，因而该第二层 4 是交联的聚合物层。图 2 和 3 的质谱图证明了该第二层 4 的组成。该第二层 4 同样不含磷且不含铬（VI）。该第二层 4 的厚度为 2 至 2.5 μm 。这两个层 3 和 4 形成耐腐蚀涂层。

提供由铝、铝合金、镁或镁合金制成的基材，并使用可商购的含水的碱性清洁剂加以清洁。通过浸渍将不含铬（VI）的钝化层直接施加在该基材的表面上。

提供的溶液包含至少一种水溶性铬（III）盐及一种碱金属盐，尤其是碱金属六氟锆酸盐，如六氟锆酸钠，并将该溶液施加在基材 1 的表面 2 上。该溶液还可包含水溶性增稠剂及水溶性表面活性物质。第 US 6,375,726、US 6,521,029 和 US 6,527,841 号美国专利描述了这些溶液，并且可以利用其中所述的方法提供及使用。

基于此的合适的溶液可购自 SurTec Deutschland GmbH。用 SurTec Deutschland GmbH (Zwingenberg, 德国) 的含有铬 (III) 的产品 SurTec 650 及 SurTec 651 中的一种制造第一钝化层。

还使用 MacDermid Inc. (Denver, USA) 的完全不含铬的产品 Iridite NCP 以制造第一钝化层。

根据生产商提供的说明, 将这些可商购的产品施加在基材的经清洁的表面上。以 250 mg/m^2 的层重施加第一钝化层, 然后干燥。

如图 4 至 7 所示的测试结果表明, 由湿化学施加的溶液形成钝化层, 该钝化层包含基材的金属离子以及在其上施加的溶液的金属离子。因此, 该钝化层 3 可以作为转化层, 其特征在于, 处理溶液的成分与基材表面产生化学反应, 从而在基材上直接形成耐腐蚀层, 其中引入了该处理溶液的成分以及来自金属表面的金属原子或金属离子。

提供第二溶液以制造聚硅氧烷层 4。该第二溶液是可硬化的混合物, 其包含至少一种具有环氧基作为官能团的有机硅烷的水解产物, 以及至少一种封端聚异氰酸酯。DE 10 52 853 描述了这些溶液。

基于此的合适的溶液可购自 NTC Nano Tech Coatings GmbH。在此使用 NTC Nano Tech Coatings GmbH (Tholey, 德国) 的产品 Clearcoat U-Sil 120 BW 以及 Clearcoat U-Sil 110 以制造第二上层聚硅氧烷层。通过喷射法在第一钝化层上施加该第二溶液, 随后硬化以形成第二聚硅氧烷层。使用由生产商提供的说明以沉积第二聚硅氧烷层并使所施加的层硬化。

在硬化过程中, 通过固有封端的异氰酸酯使环氧基取代的聚硅氧烷交联。第二层通过纳米颗粒形成紧密的聚合物网络。

第二层的厚度可以在 $1 \mu\text{m} \leq d \leq 30 \mu\text{m}$ 的范围内。在该实施例中, 根据下述的测试, 厚度为 $2 \mu\text{m}$ 至 $2.5 \mu\text{m}$ 。 $1 \mu\text{m}$ 至 $2 \mu\text{m}$ 的层厚度已经实现了提高的耐腐蚀性。双层涂层的总厚度为 $2 \mu\text{m} \leq d \leq 25 \mu\text{m}$ 被证明是适合的。

在高腐蚀性气氛中测试根据本发明涂布的基材的耐腐蚀性。根据本发明提供包括第一下层的湿化学施加的钝化层及第二上层纳米级聚硅氧烷层的铝基材。通过在二氧化硫气氛中的冷凝水气候变化测试（Kondenswasser-Wechselklima-Tests, DIN ISO 3231）测定该基材在高腐蚀性气氛中的耐腐蚀性。进行 30 次循环。

在冷凝水气候变化测试之后检验基材。结果是，仅有轻微的变色，但是没有腐蚀，也没有双层涂层的脱落。该测试的结果表明，与仅包括根据本发明的涂层组合中的单一层的基材相比，包括根据本发明的双层涂层的基材在上述测试条件下具有明显更长的耐久性。包括根据本发明的不含铬（VI）的双层涂层的铝基材和镁基材对于诸如废气和烟气的高腐蚀性介质即使在提高的温度下仍具有长时间的耐腐蚀性。

利用激光解吸质谱（LAMMA）及二次中性粒子质谱（SNMS）测试具有根据本发明的基材的组成及层厚度的层结构。测试根据本发明的包括由第一无机钝化层及在其上设置的异氰酸酯交联的聚合物层组成的双层涂层的基材以及包括单一的异氰酸酯交联的聚合物层的对比基材。由产品 SurTec 650 制造该第一钝化层，由产品 Clearcoat U-Sil 120 BW 制造该第二层。

用激光照射每个样品的表面上的约 20 个位置。在从表面深入铝制基础材料中的不同位置上纪录质谱。经分析的每个激光脉冲的采样面积约为 1 至 20 μm^2 。样品室中的剩余气压为 0.5 nbar。实施该分析，从而在每个位置上均产生深度分布图。每个激光脉冲的几乎恒定的材料去除率约为 80 至 1209 纳米。

该涂层结构在表面上用 Nd:YAG 激光进行照射，并通过从上层溶胶凝胶层（有机改性的聚硅氧烷）开始经过转化层直至铝基材的逐层深度分布图对该涂层进行质谱分析。

图 2 和 3 所示为利用溶胶凝胶法制造的第二有机改性的聚硅氧烷层的质谱图。该质谱图显示了该有机改性的聚硅氧烷层的异氰酸酯碎片和

硅氧烷碎片。图 2 所示的质量数为 0 至 140。图 3 所示的质量数为 140 至 360。

图 4 所示为在第二有机改性的聚硅氧烷层与第一钝化层之间的界面层的质谱图 (a)，以及钝化层的质谱图 (b)。在此可以看出，该钝化层的重要成分，如锆和铬，以及溶胶凝胶层的聚硅氧烷碎片和异氰酸酯碎片。

图 5 所示为第一钝化层在该层内部的质谱图 (a) 以及在与基材材料的界面层上的质谱图 (b)。在该钝化层中，除了钝化溶液的成分如锆和铬之外，还包括基础材料的成分，如铝、硅和镁。因此，该钝化层可以作为转化层，因为该层包括基础材料和钝化溶液的成分。

进行比较测量。基材包括铝合金和由用于图 2 至 5 的基材的溶液制成的聚硅氧烷层。该对比基材不包括钝化层。因此，聚硅氧烷层直接设置在基础基材上。图 6 所示为包括聚硅氧烷层 (质谱图 (a)) 但是不包括钝化层的对比基材的质谱图。

图 7 所示为在基材与根据本发明的基材的钝化层之间的界面层 (质谱图 (b)) 同在基材与直接设置在基材上的聚硅氧烷层之间的界面层 (质谱 (a)) 的比较。在此可以看出，不包括钝化层的对比基材在界面层中存在明显更多的氧。

这会加速基础基材表面的腐蚀。

总之，LAMMA 测试表明，在整个经分析的面积上的表面组成是恒定的。利用溶胶凝胶法制造的第二聚硅氧烷层是完整的。没有发现任何不均匀性、微洞或外来夹杂物。由硅氧烷和异氰酸酯制成的第二上层覆盖层是非导体，并且明显厚于位于其下的无机钝化层或转化层。该钝化层至铝的过渡宽度宽于该钝化层至聚硅氧烷层的过渡宽度。锆至少部分地以氧化锆的形式存在。

与不包括钝化层的基材的比较表明，单层的对比涂层比双层涂层更薄。在对比基材的聚硅氧烷层与铝基材之间的界面处的氧含量高于具有

双层涂层的根据本发明的基材的钝化层与铝基材之间的界面处的氧含量。

由压铸铝合金 AlSi12、AlMg3Si、AlSi10Mg、AlSi9Cu3 和 AlMg9 以及塑性铝合金 AlMg1、AlMg1.5、AlMgSi0.5 和 AlZnMgCu0.5 以及镁合金 AM50、AM60 和 AZ91 制造的基材同样可以涂布根据本发明的双层涂层。这些基材也在含酸介质中于提高的温度下具有良好的耐腐蚀性。通过在二氧化硫气氛中的冷凝水气候变化测试 (DIN ISO 3231) 也证明了该结果。

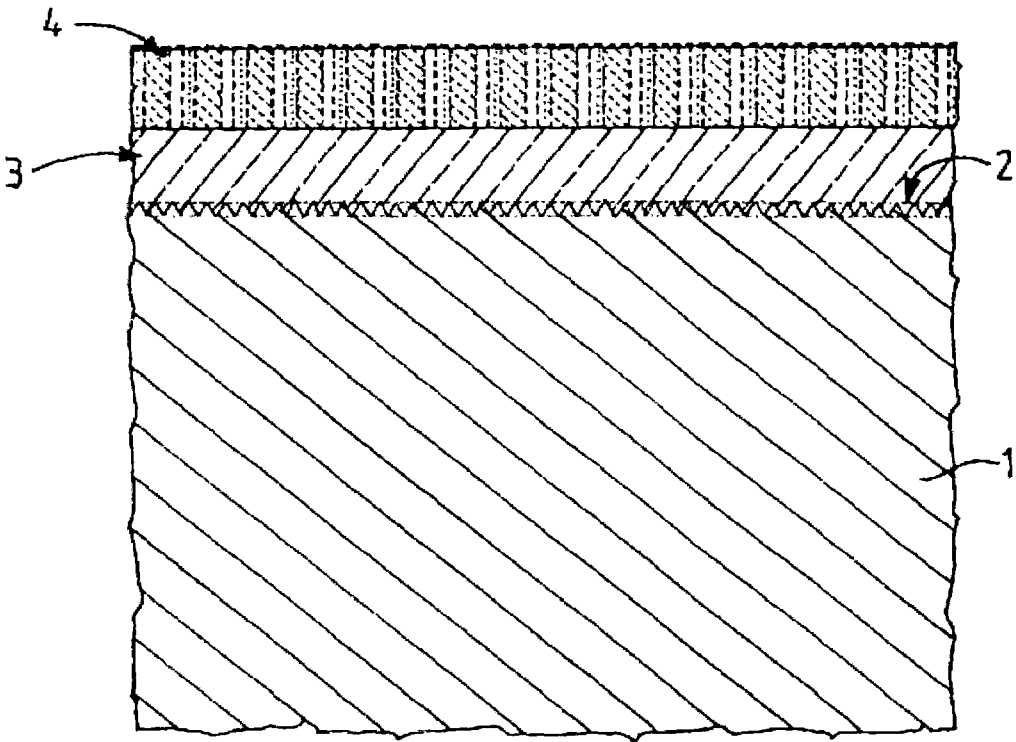


图 1

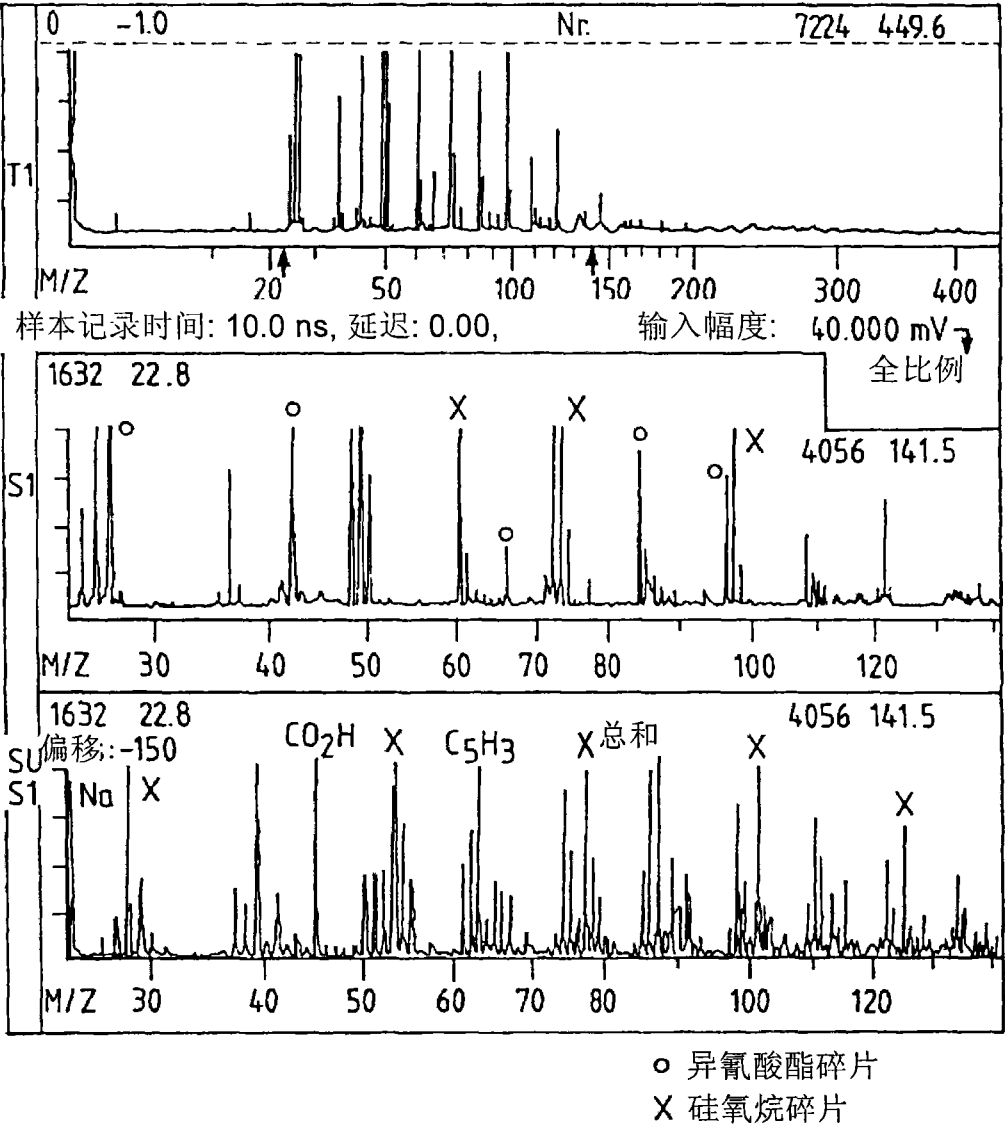


图 2

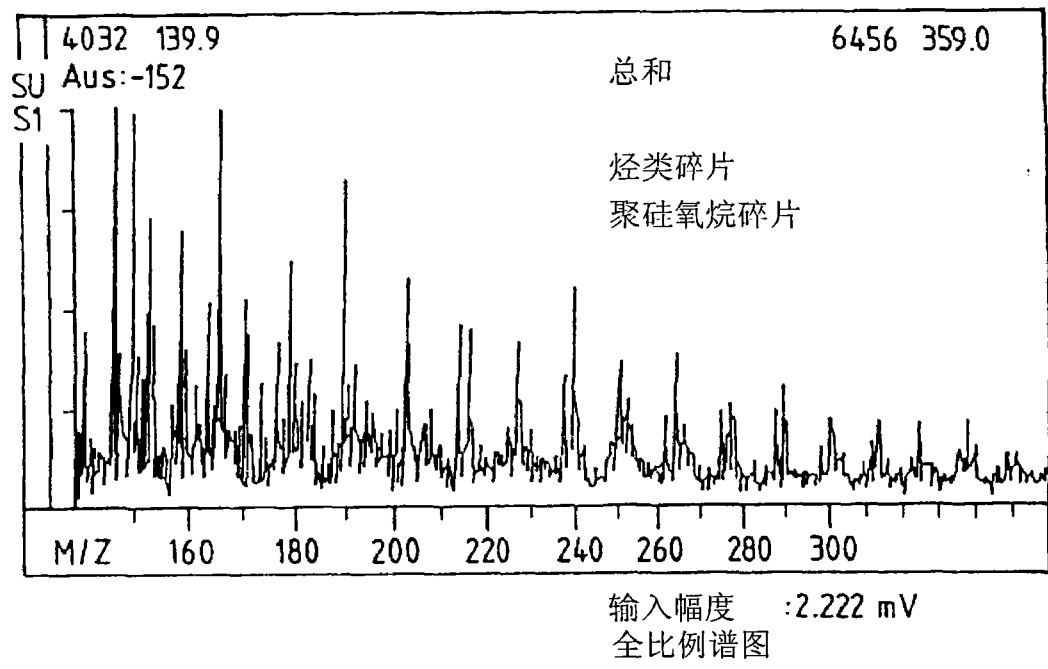


图 3

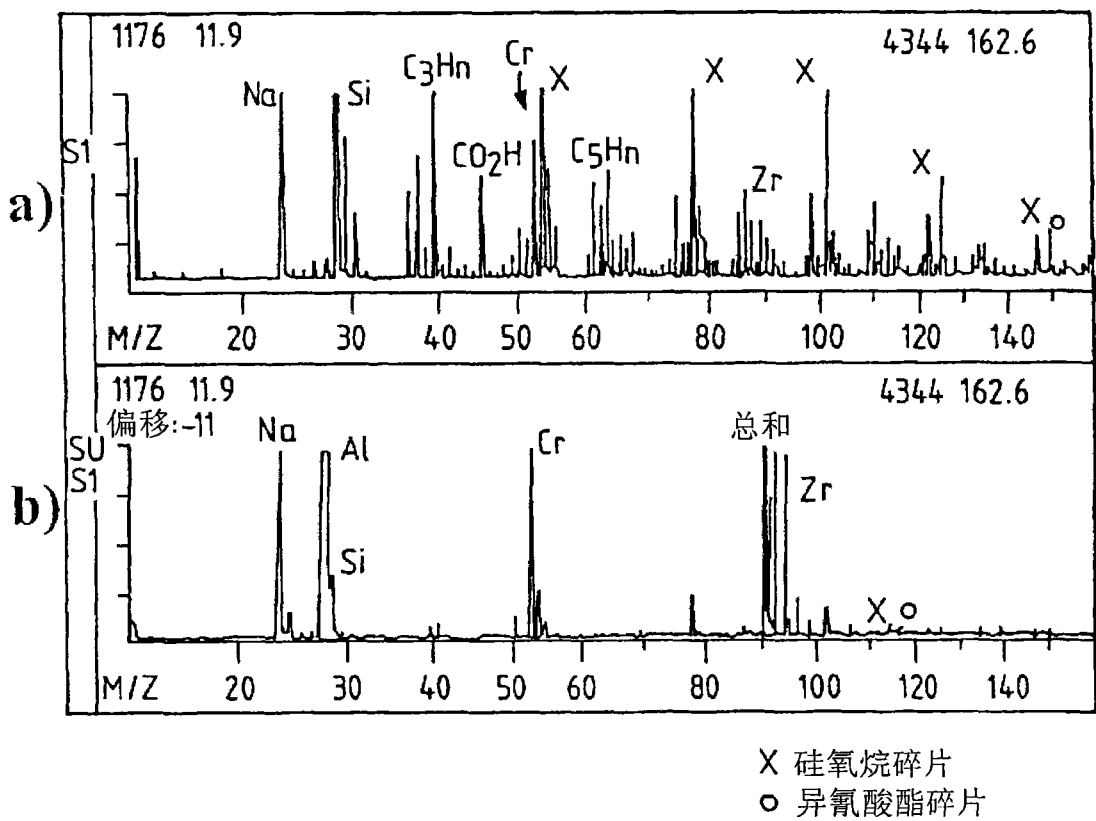


图 4

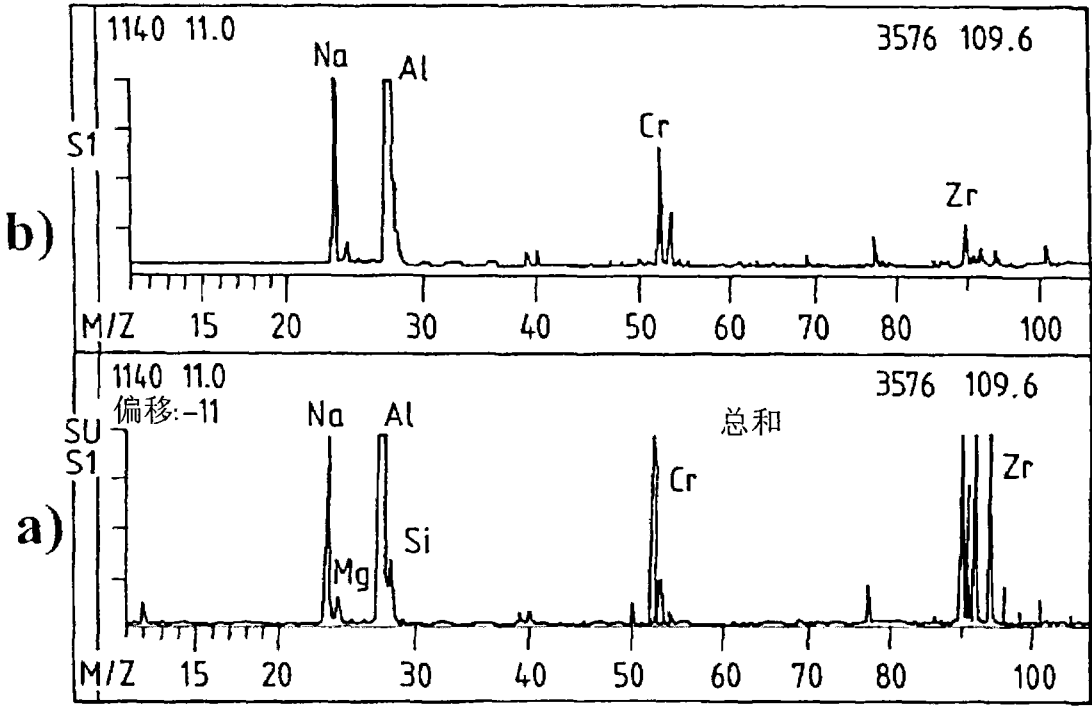


图 5

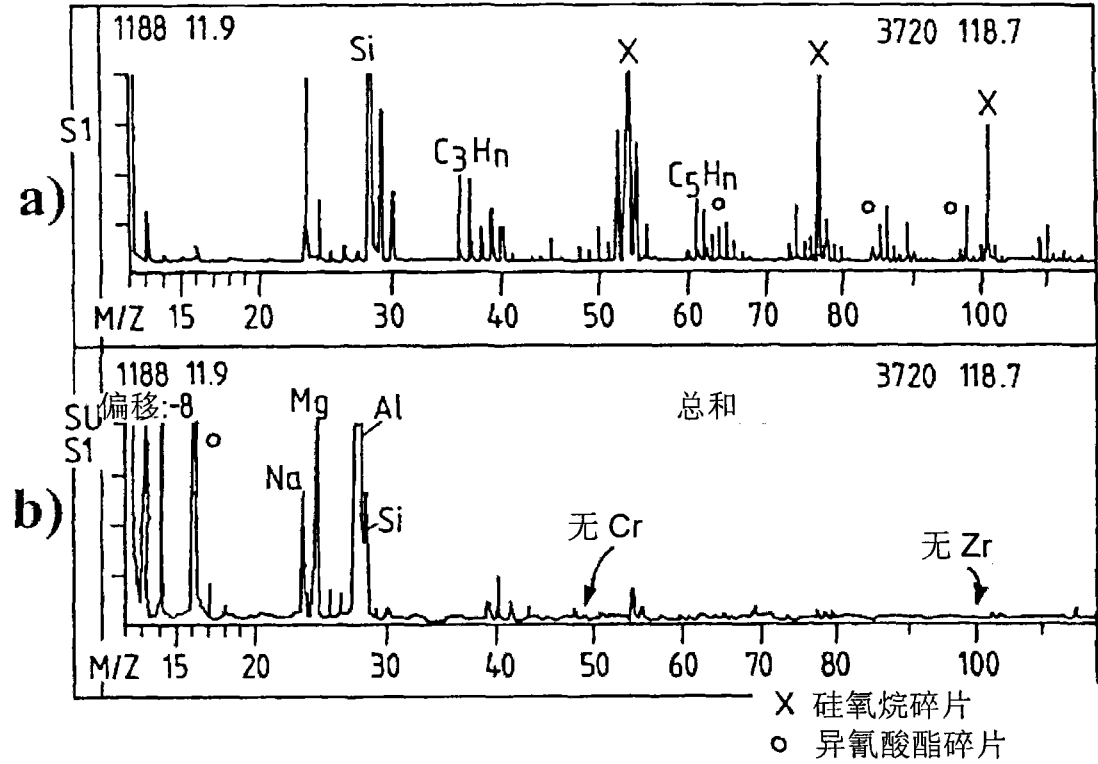


图 6

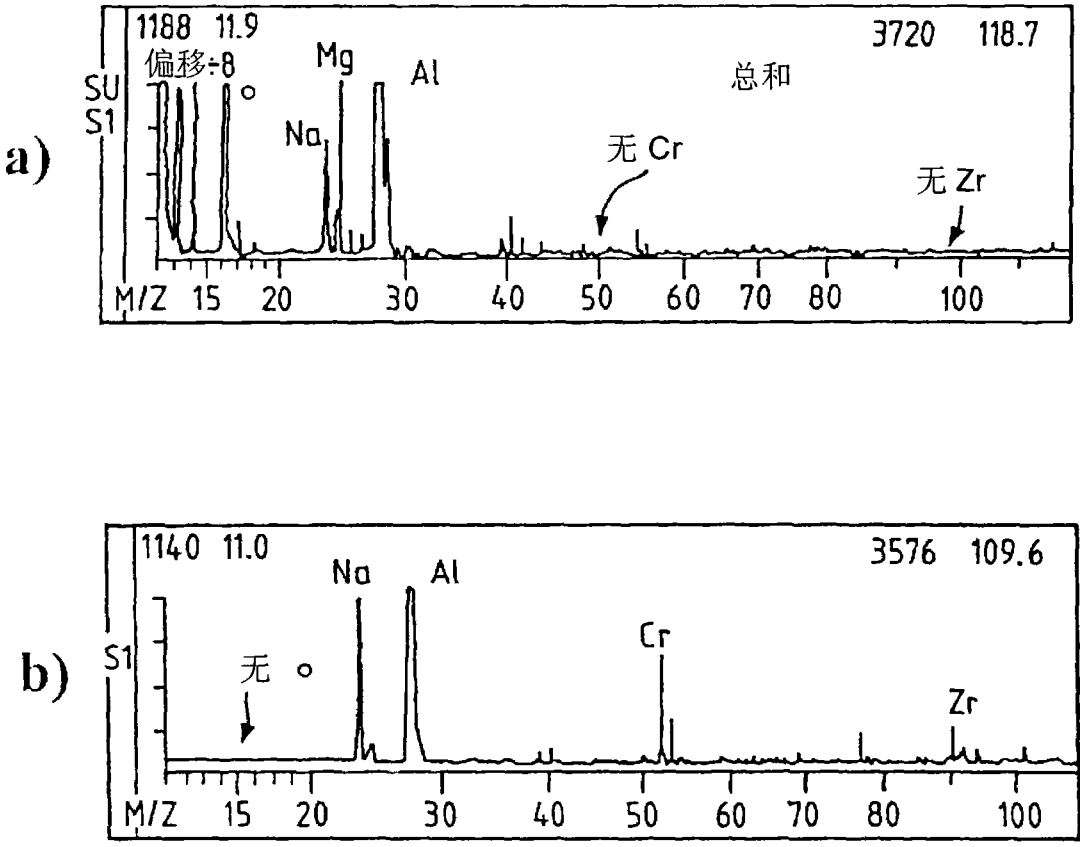


图 7