

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C23C 22/68

C23C 22/40



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00801526.0

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1154751C

[22] 申请日 2000.3.22 [21] 申请号 00801526.0

[30] 优先权

[32] 1999.3.24 [33] DE [31] 19913242.9

[86] 国际申请 PCT/DE2000/000872 2000.3.22

[87] 国际公布 WO2000/056950 德 2000.9.28

[85] 进入国家阶段日期 2001.3.26

[71] 专利权人 电化学工程股份有限公司

地址 瑞士祖格

[72] 发明人 P·库尔策 U·克吕格尔

M·科勒尔 D·班纳吉

审查员 姜 鹏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 邵 红

权利要求书 3 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 由镁或其合金制备的化学钝化制品、该制品的制备方法及其用途

[57] 摘要

本发明涉及由镁或其合金制成的制品，其表面的完全或部分有一层转化层，而且该转化层含 MgO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnO<sub>2</sub> 以及至少一种钒、钼和钨的氧化物，还涉及这种制品的制造方法及其应用。

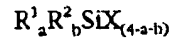
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种由镁或其合金制成的制品，其表面的全部或部分具有转化层，其特征在于，转化层含  $MgO$ 、 $Mn_2O_3$  和  $MnO_2$  以及至少一种选自钒、钼和钨的氧化物。

5        2. 权利要求 1 的制品，其特征在于，转化层通过制品以一种水相钝化电解质钝化获得，而且这种水相钝化电解质含高锰酸钾和至少一种选自钒酸根、钼酸根或钨酸根的碱金属盐或铵盐。

3. 权利要求 1 的制品，其特征在于，在该转化层上补充涂敷一种聚合物层，该聚合物层通过至少含一种烷氧硅烷化合物的溶液的聚合和/或交联而得。

10       4. 权利要求 3 的制品，其特征在于，该烷氧硅烷化合物的通式为



其中

15       · X 表示具有 1-12 个碳原子的烷氧基、芳氧基或酰氧基，

·  $R^1$  和  $R^2$  为相同或相互不同的基团，它们选自：

- 氨基、单烷基氨基或双烷基氨基；

- 烷基；

- 链烯基；

20       - 炔基；

- 芳基；

- 环氧基；

- 上述的基团 X；和

· a 和 b 相同或相互不同，其值为 0、1、2 或 3，而且 a 和 b 值的和  
25       不超过 3。

5. 权利要求 4 的制品，其特征在于，其中 X 表示具有 1-4 个碳原子的烷氧基、芳氧基或酰氧基。

6. 权利要求 5 的制品，其特征在于，其中 X 选自甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、丁氧基、苯氧基、乙酰氧基和丙酰氧基。

30       7. 权利要求 4 的制品，其特征在于，其中  $R^1$  和  $R^2$  为相同或相互

不同的基团，它们选自：

- 具有 1-6 个碳原子的烷基；
- 具有 2-6 个碳原子的链烯基；
- 具有 2-6 个碳原子的炔基；
- 5 -具有 6-10 个碳原子的芳基；
- 具有 3-16 个碳原子的环氧基；或
- 具有 1-4 个碳原子的烷氧基、芳氧基或酰氧基。

8. 权利要求 7 的制品，其特征在于，其中  $R^1$  和  $R^2$  为相同或相互不同的基团，它们选自：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基或环己基、乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基或丁烯基、乙炔基或炔丙基、苯基或萘基、缩水甘油基、缩水甘油醚基、缩水甘油酯基或缩水甘油基氧基烷基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、丁氧基、苯氧基、乙酰氧基和丙酰氧基。

9. 权利要求 4 的制品，其特征在于，该烷氧硅烷化合物为四烷氧硅烷、环氧烷氧硅烷或氨基烷氧硅烷。

10. 权利要求 9 的制品，其特征在于，烷氧硅烷化合物选自四乙氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基-三甲氧基硅烷、3-氨基丙基-三甲氧基硅烷和 3-(氨基乙胺)丙基-三甲氧基硅烷。

11. 权利要求 3-10 之一的制品，其特征在于，该溶液还含有一种能形成钛络合物的化合物。

12. 权利要求 11 的制品，其特征在于，能形成钛络合物的化合物是烷氧基钛化合物、钛酸酯或钛螯合物。

13. 权利要求 12 的制品，其特征在于，能形成钛络合物的化合物相应于化学式  $Ti(OR)_4$ ，其中 R 表示碳原子数为 1-6 的烷基。

14. 权利要求 13 的制品，其特征在于，R 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基和丁基。

15. 权利要求 14 的制品，其特征在于，能形成钛络合物的化合物为四乙氧钛酸酯  $Ti(OC_2H_5)_4$ 。

16. 权利要求 3 的制品，其特征在于，该溶液还含有至少一种能溶于极性溶剂的颜料。

17. 权利要求 16 的制品，其特征在于，所述颜料是一种金属络合物颜料。

18. 一种在由镁或其合金制成的制品上制造转化层的方法，其特征在于，制品以一种水相钝化电解质进行钝化，而且该水相钝化电解质含高锰酸钾和至少一种阴离子为钒酸根、钼酸根或钨酸根的碱金属盐或铵盐，并且钝化在温度为 15 - 50℃ 的水相钝化电解质中进行。

5        19. 权利要求 18 的方法，其特征在于，钝化在 pH 为 7.0 - 8.0 的水相钝化电解质中进行。

20. 权利要求 18 的方法，其特征在于，钝化在温度为 20 - 30℃ 的水相钝化电解质中进行。

21. 权利要求 18 的方法，其特征在于，钝化进行的时间为 2 - 10  
10 分钟。

22. 权利要求 18 的方法，其特征在于，水相钝化电解质中高锰酸钾浓度为 1 - 10 g/l。

23. 权利要求 18 的方法，其特征在于，水相钝化电解质中钒酸盐、钼酸盐或钨酸盐的碱金属盐和铵盐的浓度为 1 - 10g/l。

15        24. 权利要求 18 - 23 之一的方法，其特征在于，在转化层上涂敷有或涂敷一种漆或颜料。

25. 权利要求 1 - 16 任一项的制品以及按权利要求 18 - 23 任一项的方法制得的制品在汽车工业、电气工业和电子工业、机械制造工业、航空和航天方面的应用。

20

由镁或其合金制备的化学钝化制品、该制品的制备方法及其用途

5 本发明涉及一种由镁或其合金制备的制品，该制品拥有通过表面钝化而产生的转化层，还涉及这类制品的制造方法和其用途。

10 镁及其合金是最轻的，但亦是最贱的金属结构材料（Mg 的标准电位：-2.34 伏），因此易于发生腐蚀。为了克服这种不良性质，镁及其合金在水相钝化电解质中进行处理，经过在这种条件下进行的氧化还原过程（无外部电源）生成一层转化层，该层由镁材料的氧化物和由水相钝化电解质的组分产生的反应产物构成。

这里和以下的术语“转化层”系指不经表面涂敷，而是通过金属表面和水相钝化电解质的各种组分的化学变化（转化）形成的层（参见 H. Simon, M. Thoma, 金属材料的实用表面技术, Carl Hanser Verlag, München (1985) S. 4）。

15 例如，由镁及其合金形成的制品的镀铬是已知的，其相应方法的具体描述于 MIL-规范 M3171 TypI-TypIII 中。为此采用铬酸或其盐进行钝化。组合使用重铬酸钠和高锰酸钾亦有报导（Dow Chemical Treatment, No. 22）。藉助含铬（VI）的水相钝化电解质的化学钝化操作简单。但这种方法有严重的缺点，即在形成的转化层中也含有的含  
20 铬物质是致癌的物质。

此外，由镁及其合金制备的镀铬制品的复用性是一个大问题，因为由于其重金属的含量，这类制品要以巨大的耗费达到“高纯材料”的回收。

25 出于环境保护和操作安全的原因，人们努力寻找用不含铬的水相钝化电解质代替传统的镀铬的方法来制造和加工镁或其合金的制品。

例如，曾经报导采用 Dow Chemical 公司提出的锡酸盐基水相钝化电解质作钝化镁或其合金的制品的无铬水相钝化电解质。但其结果表明，这种条件下得到的转化层的抗腐蚀作用与镀铬镁材料相比较是较小的。

30 US 5 743 971 报导了一种在如 Zn、Ni、Ag、Fe、Cd、Al、Mg 等金属及它们的合金上形成抗腐蚀层的方法。按照这种方法这些金属浸入一种溶液，该溶液含有一种氧化剂、一种硅酸盐和至少一种自 Ti、Zr、

Ce、Sr、V、W和Mo中的阳离子。这种溶液的pH值界于1.5-3.0之间。

该氧化剂仅选自该过氧化物组。未提用高锰酸钾作氧化剂。但这种提法不能推断出该处叙述的方法对于镁或其合金与常规镀铬相比到底能带来何种事实上的改进。

5 此外，还已知镁或其合金制成的制品的磷化处理（参见Dow Chemical Treatment No.18）。同时采用高锰酸钾的磷化在D. Hawk, D. L. Albright的“用于镁的磷酸盐-高锰酸盐转化涂层”，Metal Finishing（金属精加工），October 1995, S. 34-38）中有所叙述。同样在采用这种水相钝化电解质获得的抗腐蚀性与镀铬层相比亦低得多。

10 CHIBA Institute of Technolog, Japan（发表于INTERFINISHING 96 World Congress, Birmingham, England, 10-12 September 1996, S. 425-432）报导了化学钝化的另一种可能性，根据这种方法包括单独的高锰酸钾或与少量酸（ $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HF}$ ）组合在水相钝化电解质中的溶液。该水相钝化电解质化学钝化所要求的温度在40-84℃之间。

15 这种方式获得的转化层具有良好的保护作用，但是这种水相钝化电解质的稳定性不足以使这种方法在工业上得到应用。以至在短时间后沉淀出二氧化锰（ $\text{MnO}_2$ ），后者使水相钝化电解质不能继续用于钝化镁材料。

20 本发明的目的在于制备一种由镁或其合金制成的化学钝化制品，其转化层通过一种无电流的电解方法制得，该方法实施简单并可转用于工业规模。此外，这种转化层的抗腐蚀作用不比已知的由镁或其合金制成的镀铬制品差。

25 此目的按照本发明通过一种由镁或其合金的制成的制品加以解决，其表面完全或者部份地有一层转化层，其特征在于，该转化层含有 $\text{MgO}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MnO}_2$ 以及至少一种选自钒、钼和钨的氧化物。

30 本发明的转化层可藉助一种水相钝化电解质使制品钝化的方式得到，而且这种水相钝化电解质含高锰酸钾和至少一种选自钒酸根、钼酸根或钨酸根的阴离子的碱金属盐或铵盐。本发明的基本任务同时通过一种在由镁或其合金制成的制品上产生转化层的方法得到解决，其特征在于，制品的钝化藉助于一种水相钝化电解质进行，而且该水相钝化电解质含高锰酸钾和至少一种选自钒酸根、钼酸根或钨酸根的阴

离子的碱金属盐或铵盐。

本发明的转化层的颜色呈金褐至灰褐的彩虹色并含  $MgO$ 、 $Mn_2O_3$  和  $MnO_2$  和至少一种选自钒、钼和钨的氧化物。

研究表明，这种转化层的防腐蚀作用不低于常规的铬酸盐层。

- 5 特别是依据本发明所采用的阴离子与单个铬酸盐离子相比，其氧化能力低于铬酸盐离子，这样很明显，只有高锰酸盐离子与相应的钒酸盐、钼酸盐和/或钨酸盐组合使用才能产生协同作用、该协同作用在由镁或其合金制成的制品上形成一种抑制腐蚀的转化层。这具有特别的重要性，因为在现有技术中含高锰酸钾的水相钝化电解质只能通过
- 10 降低 pH 和/或提高温度才达到这样的氧化能力。

协同作用的一种可能解释在于形成很强的，其形式为其可溶的铵盐或碱金属盐的所谓杂多酸。

- 本发明方法的一个特殊优点表现在这样一种事实，即该水相钝化电解质在一个长的置放时间后仍然稳定，在这种情况下氧化锰的沉淀量不会使该水相钝化电解质对由镁或其合金制成的制品的钝化成为不可应用。
- 15

因此，本方法能以简单方式使长期使用过的化学试剂以简单方式重新配料，而无需更新该水相钝化电解质本身。

- 按照本发明的一个优选实施方案，在转化层上再涂敷一层聚合物层，后者可通过至少含一种烷氧基硅烷化合物的溶液的聚合和/或交联得到。
- 20

- 这种方式可明显提高转化层的机械和化学性质（例如抗腐蚀性或耐磨性）。在这种条件下本发明的转化层可起附着底层的作用。因此，按照本发明方法制得的转化层具有尺寸介于 200 - 1000mm 之间的孔。
- 25 通过对作为要聚合和/或要交联化合物的烷氧基硅烷化合物的选择就保证处于转化层上的聚合物层于一方面通过 Si-O-键的化学吸附，另一方面通过孔内部的化学吸附与转化层表明连接。烷氧基硅烷化合物侵入转化层的孔中起到扩大接触面的作用，从而增加在转化层和聚合物层之间的化学吸附。

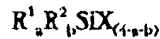
- 30 聚合物层的形成可通过已知的专业技术人员常用的聚合方法（例如空气烘干，加热或 UV-照射）实现：

烷氧基硅烷化合物在涂敷溶液中的量可在一个大范围内波动。一

般说来, 该溶液含 5-45% (重量), 特别是 10-30% (重量) 的烷氧基硅烷化合物。根据要求的粘度, 该溶液还可含一种极性溶剂, 后者应选用不与烷氧基硅烷化合物作用的溶剂 (例如乙醇)。

根据一个优选的实施方案, 烷氧基硅烷的化学通式为:

5



其中

· X 表示一种烷氧基、芳氧基或酰氧基, 其碳原子数为 1-12, 优选 1-4, 特别选自甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、异-丙氧基、丁氧基、  
10 苯氧基、乙酰氧基和丙酰氧基。

·  $R^1$  和  $R^2$  为相同或相互不同的基团, 它们选自:

- 氨基、单烷基氨基或双烷基氨基;  
- 烷基, 特别是碳原子数为 1-6 的烷基, 优选甲基、乙基、正-丙基、异丙基、正-丁基、仲-丁基、叔-丁基、戊基、己基或环己  
15 基;

- 链烯基, 特别是碳原子数 2-6 的链烯基, 优选乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基或丁烯基;

- 炔基, 特别是碳原子数 2-6 的炔基, 优选乙炔基或炔丙基;

- 芳基, 特别是碳原子数为 6-10 的芳基, 优选苯基或萘基;

20 - 环氧基, 特别是碳原子数为 3-16 的环氧基, 优选缩水甘油基、缩水甘油醚、缩水甘油酯或缩水甘油基氧基烷基; 或

- 上述的 X 基; 和

· a 和 b 相同或相互不同, 其值表示 0、1、2 或 3, 而且 a 和 b 值的和不超过 3。

25 相应的烷氧基硅烷可以是四烷氧基硅烷、环氧烷氧基硅烷或氨基烷氧基硅烷。采用四乙氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基-三甲氧基硅烷、3-氨基丙基-三甲氧基硅烷和 3-(氨基乙胺)丙基-三甲氧基硅烷作烷氧基硅烷化合物可得到很好的结果。

30 为了进一步改进转化层和聚合物层之间的粘附, 建议在要涂敷转化层的溶液中补充添加一种能形成钛络合物的化合物。术语“能形成

钛络合物的化合物”系指通过络合物与烷氧硅烷化合物和转化层生成桥联的  $TiO_2-SiO_2$  体系。通过烷氧硅烷化合物和钛化合物之间的反应还能得到一种交联的聚合物层。

特别适宜的化合物为烷氧钛化合物、钛酸酯或钛螯合物，特别是化学式为  $Ti(OR)_4$  的化合物，其中 R 表示碳原子数为 1-6 的烷基，该基优选选自甲基、乙基、正-丙基、异-丙基和丁基。采用四乙氧钛酸酯  $Ti(OC_2H_5)_4$  可得到很好的结果。烷氧硅烷化合物和钛化合物之间的摩尔比不是非常关键，通常介于 1-20 之间。

含有烷氧硅烷化合物以及含能形成钛络合物的化合物的溶液的例子在 DE 41 38 218 A1 中已有叙述，并与不同的公司有关(例如 Deltacoll<sup>®</sup> 80 为 Dörken 公司的产品)。

如果需要，聚合层还可具有一种颜色。在这种情况下，要聚合和/或要交联的溶液至少还含有溶于极性溶剂的颜料，特别是一种金属络合物-颜料。BASF 公司的名称为 Neozapon<sup>®</sup>、Ciba-Geigy 公司的 Orasol<sup>®</sup>，Sandoz 公司的 Savinyl<sup>®</sup>或 ICI 公司的 Lampronal<sup>®</sup>都是这种金属络合物颜料的例子。基于颜料在极性溶剂中的溶解度可以得到一种均相溶液，从而得到聚合层的均相结构。因此颜料不会在聚合层富集，而在转化层和聚合物层之间作为预定破裂点起作用。

在本发明的转化层制造方法中，钝化优选在 pH 为 7.0-8.0 范围的水相钝化电解质中进行。这就能排除加酸。即是说，勿需通过加酸降低 pH 值以提高高锰酸盐离子的氧化能力。

此外，本发明的方法首次能在温度为 15-50℃，特别是 20-30℃ 的水相钝化电解质中进行足够的钝化。该钝化通常进行 2-10 分钟。

本发明的水相钝化电解质中高锰酸钾的浓度宜为 1-10g/l；碱金属和铵的钒酸盐、钼酸盐和/或钨酸盐的浓度宜为 1-10g/l，特别是钒酸盐、钼酸盐和/或钨酸盐浓度的上限不是非常关键。这样，本发明的方法亦可采用含这类盐的饱和溶液的电解质进行，甚至可含有不溶组分。

高锰酸钾离子与钒酸盐、钼酸盐和/或钨酸盐离子之间的协同效应会特别明显，如果试图仅用浓度为 1-10g/l 的水相高锰酸钾溶液在相同的操作参数下钝化由镁制成的制品时。因为在这种条件下不能得到足够抗腐蚀的转化层。

按本发明钝化的制品涉及例如汽车工业、电力及电子工业、机器制造工业、航空和航天工业的部件以及体育设备部件。特别提到的部件是发动机和齿轮箱的部件、仪表盘、其门和零件、转向蜗杆盒、摩托车的轮心、油门壳、用于铣刀、转子的夹头装置或用于压缩机的置换器壳、用于包装机械的密封夹具、用于插头和电气连接器的零件、灯座、灯壳、用于直升飞行的旋翼壳、用于电气设备壳和运动鞍架的零件等等。

特别可用的镁合金包括全部常用的压铸合金、铸合金和塑性合金。具体的例子为 AZ91、AZ81、AZ61、AM60、AM50、AM20、AS41、AS21、AE42、QE22、ZE41、ZK61 和 AZ31、AZ60、ZK30、ZK60、WE43 和 WE54 (ASTM) 规范。

再次，本发明还涉及一种用于制造本发明制品的溶液的应用，该溶液至少含有一种上面提及的烷氧硅烷化合物。

作为本发明的化学钝化的预处理。由镁或其合金制成的制品以已知的方法先用无机酸如磷酸、氢氟酸、硫酸等酸洗。

此外亦可能在带或不带附加聚合物层的转化层上，涂上一层漆或涂上一层颜料。所有的市售的粉漆或环氧基漆或电泳漆皆适宜作颜料。优选是基于双酚 A 型的高分子环氧树脂粉漆或与一种含羧基的聚酯树脂组合，例如可以商标为 Delta-S-NT-Pulverlack 从 Dörken 公司，Herdecke 得到。

下面的例子将进一步阐明本发明。

#### 参比例 1

12 片由镁合金 AZ91HP 制成的尺寸为  $50 \times 100 \times 2\text{mm}$  的片按照 MIL - 标准 M3171 TypI 镀铬。每 3 片以这种方式钝化的片为一组，分别以其原始状态（不密封）和密封以专门的漆层，再按 DIN 50021 - SS 进行盐喷雾试验。

作为密封层，可采用硅烷混合物 (Deltacoll 80, Dörken 公司) 和/或环氧 - 聚酯粉漆 (Delta-S-NT-Pulverlack, Dörken 公司)，按表 1 所列的条件进行。盐喷雾试验结果列于表 I

#### 30 实施例 1

12 片由镁合金 AZ91HP 制成的其尺寸为  $50 \times 100 \times 2\text{mm}$  的片用 75% 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  酸洗 30 秒。接着用去离子水漂洗，该片在室温下在 10% 的 NaOH

中和 30 秒, 然后再用去离子水洗涤片。湿片在室温下浸入一种水相钝化电解质中 5 分钟, 该电解质由 3g/l 的  $\text{KMnO}_4$  和 1g/l 的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  的水溶液组成。片从钝化浴中取出之后用去离子水漂洗外观为灰褐色的转化层, 然后在 110°C 下烘干 30 分钟。每 3 片这种方式钝化的片为一组, 5 分别以其原始状态 (不密封) 和密封以专门的漆层, 按 DIN 50021 - SS 进行盐喷雾试验。作为密封层, 采用硅烷混合物 (DELTACOLL 80, Dörken 公司) 和/或环氧-聚酯粉漆 (Delta-S-NT-Pulverlack, Dörken 公司), 按表 1 所列的条件进行。盐喷雾试验结果示于表 I。

表 I

10

	参比例1 [h]*	实施例1 [h]*
钝化不加密封	5 - 10	5 - 10
钝化 + 硅烷混合物 (DELTACOLL 80)	412 - 495	451 - 608
钝化 + 环氧聚酯粉漆 (Delta-Pulverlack) 80 bis 100 $\mu\text{m}$	505 - 603	528 - 607
钝化 + 硅烷组合 (DELTACOLL 80) + 环氧聚酯粉漆 (Delta-Pulverlack) 80 bis 100 $\mu\text{m}$	796 - 1038	818 - 1038

\*: 较小的值相应于头3片显出不足的抗腐蚀的时间; 较大的值给出后3片显出不足的抗腐蚀性的时间。

## 参比例 2

6 片由镁合金 AM50HP 制成的尺寸为 50 × 100 × 2mm 的片按 MIL - 标准 M3171 TypI 镀铬。每 3 片以这种方式钝化的片为一组, 分别以其原始状态 (不密封) 和密封以硅烷混合物 (DELTACOLL 80, Dörken 公司), 15 按 DN 50021 - SS 进行盐喷雾试验。盐喷雾试验结果列于表 II。

## 实施例 2

6 片由镁合金 AM50HP 制成的尺寸为 50 × 100 × 2mm 的片, 在室温下用 40% 的 HF 酸洗 60 秒钟。用去离子水漂洗后, 该片在一种水相钝化电解质中于室温下浸泡 10 分钟, 该电解质由 4g/l 的  $\text{KMnO}_4$  和 1.5g/l 的  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  的水溶液组成。片取出之后, 金褐色的虹彩转化层用去离子 20

水漂洗，并在 110℃ 下烘干 60 分钟。

每 3 片这种方式钝化的片为一组，分别以原始状态（不密封）和密封以一种硅烷混合物（DELTA COLL 80, Dörken 公司），再按 DIN 50021 - SS 进行盐喷雾试验。盐喷雾试验结果示于表 II。

5

表 II

	参比例2 [h]*	实施例2 [h]*
钝化不加密封	5 - 10	5 - 10
钝化 + 硅烷混合物 (DELTA COLL 80)	483 - 694	552 - 745

\* 较小值相当于头3片显出不足的抗腐蚀性时间；较大值给出后3片显出不足的抗腐蚀的时间。

### 参比例 3

6 片镁合金 AZ91HP 制成的尺寸为 50 × 100 × 2mm 的片，按 MIL - 标准 M3171 TypI 镀铬。每 3 种这种方式钝化的片为一组，分别密封以一种硅烷混合物（DELTA COLL 80 Dörken 公司）和用一种环氧 - 聚酯粉末漆（Delta-S-NT-Pulverlack, Dörken 公司），之后按 DIN50021 - SS 进行盐喷雾试验。腐蚀点数按时间给出，结果示于表 III。

### 实施例 3

6 片由 AZ91HP 制成的尺寸为 50 × 100 × 2mm 的片，在 75% 的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中酸洗 30 秒，然后用去离子水漂洗，该片用 10% 的 NaOH 中和 45 秒，然后再次用去离子水漂洗。之后湿片在室温下在一种水相钝化电解质中浸泡 4 分钟，该电解质由 3g/l 的 KMnO<sub>4</sub> 和 1g/l 的 NaVO<sub>3</sub> 的水溶液组成。取出片后外观为灰褐的转化层用去离子水漂洗，再在 110℃ 下烘干 45 分钟。

20

每 3 片以这种方式钝化的片为一组，分别密封以硅烷混合物（DELTA COLL 80 Dörken 公司）和环氧 - 聚酯粉末漆（Delta-S-NT-Pulverlack, Dörken 公司），再按 DIN 50021 - SS 进行盐喷雾试验。按时间给出腐蚀点数，其结果示于表 III。

25

表 III

	100小时后的腐蚀点	200小时后的腐蚀点	350小时后的腐蚀点
实施例3 + 硅烷混合物 (DELTACOLL 80)	0	0	1
参比例3 + 硅烷混合物 (DELTACOLL 80)	3	4	8
实施例3 + 环氧聚酯粉漆 (Delta-Pulverlack) 80 bis 100 µm	0	0	0
参比例3 + 环氧树脂粉漆 (Delta-Pulverlack) 80 bis 100 µm	0	0	1

表 III 明显显示，本发明的转化层在应用硅烷混合物时抗腐蚀性有所改进。