

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C23C 22/33

C23C 22/30 C23C 22/36

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97194121.1

[43]公开日 1999年5月19日

[11]公开号 CN 1217032A

[22]申请日 97.4.7 [21]申请号 97194121.1

[30]优先权

[32]96.4.26 [33]US[31]08/638,268

[86]国际申请 PCT/US97/05152 97.4.7

[87]国际公布 WO97/41277 英 97.11.6

[85]进入国家阶段日期 98.10.26

[71]申请人 亨凯尔公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 B·H·古德里奥

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 黄淑辉

权利要求书 6 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 铬酸盐钝化及其储存稳定的浓缩溶液

[57]摘要

一种浓缩水溶液,含有:

(A)溶解磷酸根离子组分;

(B)溶解六价铬组分;

(C)选自 BF_4^- , AlF_6^{-3} , SiF_6^{-2} , TiF_6^{-2} , Fe F_6^{-3} , SnF_6^{-2} , ZrF_6^{-2} 和 HH_6^{-2} 的一种溶解阴离子组分;和

(D)自由氟化物离子组分;非必需并可优选,

(E)溶解三价铬组分;以及非必需地,以下组分中的一种或多种:

(F)通过把起始加入的一些六价铬还原为三价铬而制备的溶解有机物质组分;

(G)溶解、稳定悬浮,或既溶解又稳定悬浮的成膜聚合物分子组分;及

(H)溶解、稳定悬浮,或既溶解又稳定悬浮的选自硅石和硅酸盐的物质组分。

在长期储存中比不含自由氟化物成分的同组合物更能抑制沉淀的生成,经过稀释可制备至少同样令人满意的工作组合物以用于在含锌表面上形成一铬酸盐“钝化”涂层。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种浓缩水溶液，适于用水稀释以形成有效的工作组合物，该组合物可通过与金属表面接触，在不需要任何外加电力的条件下，发生化学反应，在金属表面上形成含铬的转化涂层，该溶液含有水和：

(A) 磷酸根离子组分；

(B) 溶解的六价铬组分；

(C) 选自 BF_4^- , AlF_6^{3-} , SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , FeF_6^{3-} , SnF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} 和 HfF_6^{2-} 的溶解的阴离子组分；和

(D) 溶解的自由氟化物离子组分；和非必需的，

(E) 溶解的三价铬组分。

2. 根据权利要求 1 的浓缩水溶液，其中：磷酸根离子的浓度从约 20 至约 300g/L；总体铬，以它的 CrO_3 化学计量当量来测量，浓度从约 75 至约 600g/L 而且与磷酸根离子浓度的比值从约 0.50:1.0 至约 10:1.0；组分(C)的总浓度从约 0.060 至约 0.6M/L；磷酸根离子浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 5:1.0 至 100:1.0；自由氟化物，以它的 HF 化学计量当量来测量，浓度从约 0.1 至约 25g/L，相应的摩尔浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 2.0:1.0 至约 50:1.0。

3. 根据权利要求 2 的浓缩水溶液，其中溶解的三价铬原子的量与总溶解的铬原子的量的比值范围从约 0.10:1.0 至约 0.95:1.0。

4. 根据权利要求 3 的浓缩水溶液，其中三价铬原子是通过就地前面的六价溶解的铬原子还原而产生。

5. 根据权利要求 3 的浓缩水溶液，其中组分(C)选自氟铬酸根离子、氟钛酸根离子及氟铬酸根和氟钛酸根离子的混合物。

6. 根据权利要求 5 的浓缩水溶液，其中：磷酸根离子的浓度从约 40 至约 200g/L；总体铬，以它的 CrO_3 化学计量当量来测量，浓度从约 125 至约 500g/L 而且与磷酸根离子浓度的比值从约 1.25:1.0 至约 7.0:1.0；组分(C)的总浓度从约 0.014 至约 0.20M/L；磷酸根离子浓度

(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 9:1.0 至 60:1.0; 自由氟化物, 以它的 HF 化学计量当量来测量, 浓度从约 0.7 至约 10g/L, 相应的摩尔浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 2.5:1.0 至约 40:1.0; 溶解的三价铬原子的量与总溶解的铬原子的量的比值范围从约 0.15:1.0 至约 0.85:1.0。

7. 根据权利要求 6 的浓缩水溶液, 其中: 磷酸根离子的浓度从约 50 至约 175g/L; 总体铬, 以它的 CrO_3 化学计量当量来测量, 浓度从约 150 至约 425g/L 而且与磷酸根离子浓度的比值从约 1.75:1.0 至约 5.5:1.0; 组分(C)的总浓度从约 0.018 至约 0.12M/L; 磷酸根离子浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 13:1.0 至 55:1.0; 自由氟化物, 以它的 HF 化学计量当量来测量, 浓度从约 1.5 至约 7.0g/L, 相应的摩尔浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 3.0:1.0 至约 20:1.0; 溶解的三价铬原子的量与总溶解的铬原子的量的比值范围从约 0.20:1.0 至约 0.75:1.0。

8. 根据权利要求 7 的浓缩水溶液, 其中: 磷酸根离子的浓度从约 60 至约 150g/L; 总体铬, 以它的 CrO_3 化学计量当量来测量, 浓度从约 175 至约 375g/L 而且与磷酸根离子浓度的比值从约 2.25:1.0 至约 5.0:1.0; 组分(C)的总浓度从约 0.022 至约 0.070M/L; 磷酸根离子浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 15:1.0 至 45:1.0; 自由氟化物, 以它的 HF 化学计量当量来测量, 浓度从约 2.1 至约 6.0g/L, 相应的摩尔浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 3.5:1.0 至约 12:1.0; 溶解的三价铬原子的量与总溶解的铬原子的量的比值范围从约 0.25:1.0 至约 0.65:1.0。

9. 根据权利要求 8 的浓缩水溶液, 其中: 磷酸根离子的浓度从约 70 至约 125g/L; 总体铬, 以它的 CrO_3 化学计量当量来测量, 浓度从约 200 至约 350g/L 而且与磷酸根离子浓度的比值从约 2.85:1.0 至约 4.0:1.0; 组分(C)主要由氟铬酸根阴离子组成, 它的总浓度从约 0.026 至约 0.055M/L; 磷酸根离子浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 19:1.0 至 35:1.0; 自由氟化物, 以它的 HF 化学计量

当量来测量，浓度从约 2.5 至约 5.0g/L，相应的摩尔浓度（摩尔每升）与组分(C)总浓度（摩尔每升）的比值从约 3.8:1.0 至约 8.0:1.0；溶解的三价铬原子的量与总溶解的铬原子的量的比值范围从约 0.35:1.0 至约 0.57:1.0。

10. 根据权利要求 9 的浓缩水溶液，其中：磷酸根离子的浓度从约 85 至约 105g/L；总体铬，以它的 CrO_3 化学计量当量来测量，浓度从约 225 至约 350g/L 而且与磷酸根离子浓度的比值从约 3.05:1.0 至约 3.3:1.0；组分(C)的总浓度从约 0.030 至约 0.046M/L；磷酸根离子浓度（摩尔每升）与组分(C)总浓度（摩尔每升）的比值从约 23:1.0 至 31:1.0；自由氟化物，以它的 HF 化学计量当量来测量，浓度从约 3.1 至约 4.5g/L，相应的摩尔浓度（摩尔每升）与组分(C)总浓度（摩尔每升）的比值从约 4.1:1.0 至约 4.8:1.0；溶解的三价铬原子的量与总溶解的铬原子的量的比值范围从约 0.40:1.0 至约 0.48:1.0。

11. 一种在金属基底表面上形成含铬转化涂层的方法，该方法包括以下步骤：

(I) 用组合物水溶液与金属基底表面在足够的温度下接触足够长的时间，以在金属基底表面形成一含有至少 $1.0\text{mg}/\text{M}^2$ 铬的附着层，该水溶液中含有水和：

(A) 磷酸根离子组分；

(B) 溶解的六价铬组分；

(C) 选自 BF_4^- , AlF_6^{-3} , SiF_6^{-2} , TiF_6^{-2} , FeF_6^{-3} , SnF_6^{-2} , ZrF_6^{-2} 和 HfF_6^{-2} 的溶解的阴离子组分；和

(D) 溶解的自由氟化物离子组分；和非必需的，

(E) 溶解的三价铬组分；和

(II) 停止步骤(I)中金属基底表面与组合物水溶液的接触。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中步骤(I)中形成的涂层含有至少 $3.0\text{mg}/\text{M}^2$ 的铬和，在步骤(I)中使用的组合物水溶液中：磷酸根离子的浓度从约 2.0 至约 30.0g/L；总体铬，以它的 CrO_3 化学计量当量来测量，浓度从约 7.5 至约 60.0g/L 而且与磷酸根离子浓度的比值从约

0.50:1.0 至约 10:1.0；组分(C)的总浓度从约 0.0060 至约 0.06M/L；磷酸根离子浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 5:1.0 至 100:1.0；自由氟化物，以它的 HF 化学计量当量来测量，浓度从约 0.01 至约 2.5g/L，相应的摩尔浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 2.0:1.0 至约 50:1.0。

13. 根据权利要求 12 的方法，其中在步骤(I)中使用的组合物水溶液中，溶解的三价铬原子的量与总溶解的铬原子的量的比值范围从约 0.10:1.0 至约 0.95:1.0。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中在步骤(I)中使用的组合物水溶液中，三价铬原子是通过就地前面的六价溶解铬原子还原而产生。

15. 根据权利要求 13 的方法，其中在步骤(I)中使用的组合物水溶液中，组分(C)选自氟铬酸根离子、氟钛酸根离子及氟铬酸根和氟钛酸根离子的混合物。

16. 根据权利要求 15 的方法，其中在步骤(I)中与金属基底表面接触的组合物水溶液的温度至少为 30 ℃，步骤(I)中的接触时间不超过 30 秒钟，而且，在步骤(I)中使用的组合物水溶液中：磷酸根离子的浓度从约 4.0 至约 20.0g/L；总体铬，以它的 CrO_3 化学计量当量来测量，浓度从约 12.5 至约 50.0g/L 而且与磷酸根离子浓度的比值从约 1.25:1.0 至约 7.0:1.0；组分(C)的总浓度从约 0.014 至约 0.20M/L；磷酸根离子浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 9:1.0 至 60:1.0；自由氟化物，以它的 HF 化学计量当量来测量，浓度从约 0.07 至约 1.0g/L，相应的摩尔浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 2.5:1.0 至约 40:1.0；溶解的三价铬原子的量与总溶解的铬原子的量的比值范围从约 0.15:1.0 至约 0.85:1.0。

17. 根据权利要求 16 的方法，其中在步骤(I)中与金属基底表面接触的组合物水溶液的温度至少为 35 ℃，步骤(I)中的接触时间不超过 25 秒钟，在步骤(I)中金属基底表面上形成的附着层中含有至少 7.0mg/M² 的铬，而且，在步骤(I)中使用的组合物水溶液中：磷酸根离子的浓度从约 5.0 至约 17.5g/L；总体铬，以它的 CrO_3 化学计量当量来测量，浓

度从约 15.0 至约 42.5g/L 而且与磷酸根离子浓度的比值从约 1.75:1.0 至约 5.5:1.0；组分(C)的总浓度从约 0.0018 至约 0.012M/L；磷酸根离子浓度（摩尔每升）与组分(C)总浓度（摩尔每升）的比值从约 13:1.0 至 55:1.0；自由氟化物，以它的 HF 化学计量当量来测量，浓度从约 0.15 至约 0.70g/L，相应的摩尔浓度（摩尔每升）与组分(C)总浓度（摩尔每升）的比值从约 3.0:1.0 至约 20:1.0；溶解的三价铬原子的量与总溶解的铬原子的量的比值范围从约 0.20:1.0 至约 0.75:1.0。

18. 根据权利要求 17 的方法，其中在步骤(I)中与金属基底表面接触的组合物水溶液的温度至少为 40 ℃，步骤(I)中的接触时间不超过 20 秒钟，在步骤(I)中金属基底表面上形成的附着层中含有至少 8.0mg/M² 的铬，而且，在步骤(I)中使用的组合物水溶液中：磷酸根离子的浓度从约 6.0 至约 15.0g/L；总体铬，以它的 CrO₃ 化学计量当量来测量，浓度从约 17.5 至约 37.5g/L 而且与磷酸根离子浓度的比值从约 2.25:1.0 至约 5.0:1.0；组分(C)的总浓度从约 0.0022 至约 0.0070M/L；磷酸根离子浓度（摩尔每升）与组分(C)总浓度（摩尔每升）的比值从约 15:1.0 至 45:1.0；自由氟化物，以它的 HF 化学计量当量来测量，浓度从约 0.21 至约 0.6g/L，相应的摩尔浓度与组分(C)总浓度（摩尔每升）的比值从约 3.5:1.0 至约 12:1.0；溶解的三价铬原子的量与总溶解的铬原子的量的比值范围从约 0.25:1.0 至约 0.65:1.0。

19. 根据权利要求 18 的方法，其中在步骤(I)中与金属基底表面接触的组合物水溶液的温度至少为 40 ℃，步骤(I)中的接触时间不超过 15 秒钟，在步骤(I)中金属基底表面上形成的附着层中含有至少 11.0mg/M² 的铬，而且，在步骤(I)中使用的组合物水溶液中：磷酸根离子的浓度从约 7.0 至约 12.5g/L；总体铬，以它的 CrO₃ 化学计量当量来测量，浓度从约 20.0 至约 35.0g/L 而且与磷酸根离子浓度的比值从约 2.85:1.0 至约 4.0:1.0；组分(C)主要由氟锆酸根阴离子组成，它的总浓度从约 0.0026 至约 0.0055M/L；磷酸根离子浓度（摩尔每升）与组分(C)总浓度（摩尔每升）的比值从约 19:1.0 至 35:1.0；自由氟化物，以它的 HF 化学计量当量来测量，浓度从约 0.25 至约 0.50g/L，相应的摩尔浓度（摩尔每升）

与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 3.8:1.0 至约 8.0:1.0; 溶解的三价铬原子的量与总溶解的铬原子的量的比值范围从约 0.35:1.0 至约 0.57:1.0。

20. 根据权利要求 19 的方法, 其中在步骤(I)中与金属基底表面接触的组合物水溶液的温度至少为 45 °C, 步骤(I)中的接触时间不超过 8 秒钟, 在步骤(I)中金属基底表面上形成的附着层中含有至少 11.8mg/M² 的铬, 而且, 在步骤(I)中使用的组合物水溶液中: 磷酸根离子的浓度从约 8.5 至约 10.5g/L; 总体铬, 以它的 CrO₃ 化学计量当量来测量, 浓度从约 22.5 至约 35.0g/L 而且与磷酸根离子浓度的比值从约 3.05:1.0 至约 3.3:1.0; 组分(C)的总浓度从约 0.0030 至约 0.0046M/L; 磷酸根离子浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 23:1.0 至 31:1.0; 自由氟化物, 以它的 HF 化学计量当量来测量, 浓度从约 0.31 至约 0.45g/L, 相应的摩尔浓度(摩尔每升)与组分(C)总浓度(摩尔每升)的比值从约 4.1:1.0 至约 4.8:1.0; 溶解的三价铬原子的量与总溶解的铬原子的量的比值范围从约 0.40:1.0 至约 0.48:1.0。

说明书

铬酸盐钝化及其储存稳定的浓缩溶液

发明背景

发明领域

本发明涉及对金属表面的处理以提高抗腐蚀能力，特别涉及一组在此被称为“钝化剂”或“钝化”组合物、溶液等等的液体处理组合物。这些液体处理组合物，当与化学“活泼”的金属表面接触，特别是与钢铁及含锌物质如镀锌钢表面接触时，在不需要任何外加电力的条件下，与金属表面发生化学反应，在金属表面上形成一附着的涂层。该涂层(i)在水中有很低的溶解度，(ii)一般含有一些来自于金属表面的阳离子和来自于处理组合物的阴离子，(iii)与未经处理的同样的金属表面相比，提高了经过如此处理的金属表面对许多稍后可能与该金属表面接触的一般腐蚀性液体的抗腐蚀力。

这种保护性涂层在本领域通常表示为“转化涂层”，形成涂层的处理组合物在本领域相应表示为“转化涂层”组合物、溶液等等。本发明特别涉及一种众所周知的含铬的转化涂层，其中至少有一些是六价的，相应地在本领域被称为“铬酸盐”转化涂层，本发明还特别涉及形成这种转化涂层的处理组合物水溶液，组合物溶液中除铬外还至少含有溶解磷酸根阴离子及氟锆酸根、氟钛酸根、氟硅酸根、氟硼酸根、氟铝酸根阴离子中的至少一种。

相关技术陈述

在本领域已知有许多含铬，同时含有磷酸根及上面提到的氟金属酸根离子中的一种的钝化含水组合物，例如 Saeki 等 1992 年 2 月 25 日授权的美国专利 5,091,023，Saeki 等 1988 年 6 月 7 日授权的专利 4,749,418，Dollman 等 1987 年 5 月 26 日授权的专利 4,668,305，所有这些，在不与此处的任何陈述相冲突的范围内，在此引用作为参考。这些物质在商业上通常分散在水溶液中，与在处理中实际与金属表面接

触的工作组合物水溶液相比，这种水溶液有更浓的活性成分，为避免化学上呈惰性的水的运输费用，通常在使用地点处或附近加水稀释浓缩组合物以形成工作组合物。但是，发现在先技术中讲到的这种高浓缩组合物在储存时通常不稳定，特别是，即使在最初制备时表面上为均相溶液，当在一般条件下储存时形成了不断增多的固体沉淀。即使悬浮在浓缩溶液中并加水稀释，这种沉淀很少能再溶解，而且沉淀中含有大量的浓缩组合物中的活性成分，这些成分是由于制备工作组合物的水溶液所需要的。这一问题导致的结果是，阻碍了这种组合物的实际应用。

发明的说明

发明的目的

本发明的主要目的是提供上述类型的这种浓缩组合物，它在长期储存中能以水溶液的形式保持稳定。另一个或同时的目的是由钝化处理提高抗腐蚀能力。其它目的可由以下说明明显看出。

说明的一般原则

除非在权利要求书和具体实施例中，或以其它方式清楚地指出，本说明中的所有指示反应和/或使用的物质量或条件的数量都应理解为以“大约”修饰，以说明本发明的最宽的范围。但是，在数量限度以内陈述的实施通常为优选的。并且，除非有矛盾的清楚的说明：百分比、“一部分”及比值都是指重量的；术语“聚合物”包括“低聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”等等；一个词、短语、字头语、缩写等等的含义的初次定义或说明适用于之后的相同词、短语、字头语、缩写等等的有所使用，并且在细节上作必要修改而适用于语法上的正常变化；一组或一类物质对本发明的一定目的适合或优选的说明意味着这组或这类物质中的任何两种或更多的物质组成的混合物同样适合或优选；术语“摩尔”是指“克摩尔”，术语本身和它的文法变化可应用于离子的、元素的、或由其中所含的原子的种类及每种原子的数目定义的任何其它的化学实体，也可应用于含有传统上定义明确的中性分子的化合物；中性物质的化学描述适用于添加到说明书规定的任何组合物中的物质和/或组合物里经说明书明确规定的化学反应生成的物质，不需要排除组合物中

反应引起的该物质发生的其它化学变化；物质处于离子形式的说明是指用以制备含有该物质且以可溶性盐形式存在的组合物的物质，或其它含有规定离子的化合物和/或通常在本领域认为可在溶液中电离以形成该离子的物质，而且还意味着存在于任何规定组合物中含有能产生足够的反离子以保持整体组合物电中性的离子物质；这样明确规定的优选的反离子在可能的程度上从其它明确规定的离子形式的成分中选取；否则除了避免与本发明的目的作用相反的反离子外，这些反离子可以随意选取。

发明总结

经发现在含有磷酸根、铬酸根和含氟金属酸根离子的浓缩水溶液中“自由氟化物离子”的存在可提高储存中浓缩组合物的稳定性，防止生成固体沉淀。在很多情况下，发现经过组合物处理后在工作组合物中自由氟化物离子的存在也可达到提高防腐蚀的目的。为此目的将“自由”氟化物离子定义为在水溶液中超过形成全氟复合阴离子所需的化学计量的任何氟原子，复合阴离子是与在同一溶液中选自硼、铝、硅、钛、铁、锆、锡、钨的化学上处于活泼状态的溶解原子，在 25℃ 下反应的半周期不超过 100 天，形成的复合阴离子，每一阴离子中含有硼、铝、硅、钛、铁、锆、锡、钨中的至少一种原子及至少一个氟原子。

如前所说，本发明的一个主要实施方案为一种水溶液，它包含、或优选基本上由或更优选由水和以下物质组成：

- (A) 溶解的磷酸根离子组分；
- (B) 溶解的六价铬组分；
- (C) 选自 BF_4^- , AlF_6^{-3} , SiF_6^{-2} , TiF_6^{-2} , FeF_6^{-3} , SnF_6^{-2} , ZrF_6^{-2} 和 HfF_6^{-2} 的溶解的阴离子组分；和
- (D) 溶解的自由氟化物离子组分；非必需地并优选，
- (E) 溶解的三价铬组分；以及非必需地但不需优选，以下组分中的一种或多种：
- (F) 通过把上述组合物中的一些六价铬还原为三价铬而制备的溶解、稳定悬浮，或既溶解又稳定悬浮的有机物质组分；

(G) 溶解、稳定悬浮，或既溶解又稳定悬浮的成膜聚合物分子组分；及
(H) 溶解、稳定悬浮，或既溶解又稳定悬浮的选自硅石和硅酸盐的物质
组分。

在这些叙述中，“稳定悬浮”是指所述组分可通过搅拌，在加入液相一小时内分散，此处讨论的组分被描述为稳定悬浮，最终形成一液体混合物，这种混合物经正常人肉眼检测只有一主体相，并且在 24 小时内不会自发形成能由正常人肉眼检测到的分相，或优选地，按所给顺序优选性增加，在 25 °C 没有机械搅动的条件下，在最初混合 7、30、60、90、120、180、240、300 或 360 天的储存时间后不分相。（前面句中的词“主体”是指，能被称为一主体相，该相必须占据至少一体积的足够大的可通过正常人的肉眼观察到的空间，而且被分散体系中至少一种其它相通过界面分隔，这种分隔可通过正常人的肉眼观察到。因此，按照此定义，除非混合物中产生了一种至少有一体积大可由正常人的肉眼观察到的独立的液相或固相，混合物从澄清到浑浊或从浑浊到澄清的变化并不意味着不稳定。）

同样，本发明的水溶液组合物的描述以及以下的其它描述中，为评价一种实际组合物是否符合一具体的描述，磷酸本身和任何由磷酸部分电离生成的阴离子应理解为，在组合物中以它们的化学计量当量磷酸根离子的形式表示，而不管实际的电离程度。此外，尽管正磷酸和它的盐通常为优选的，偏磷酸，浓缩的磷酸分子通式为 $H_{(n+2)}P_nO_{(3n+1)}$ ，这些酸的磷酸氢盐或磷酸盐也可作为磷酸根来源，并且，如果存在的话，把它们的总的 PO_4^{3-} 化学计量当量看作是溶液磷酸根离子成分的一部分。

同样地，酸和部分酸性阴离子形式上相应于添加的任何氢离子数量，最高限度为保持电中性所需，相应于前面叙述的组分(C)的组成，在它们的化学计量等价于上面列举的组分(C)中含有的除氟原子外的相同原子的酸或部分酸性阴离子的程度上，在本发明的任何组合物中出现都被认为是组分(C)的一部分。

本发明的其它实施方案包括如前所述用水稀释浓缩溶液制备的含水金属处理组合物工作溶液，制备浓缩溶液的方法和如前所述将工作组

合物与金属基底接触以在其上形成一保护性涂层的工作组合物的使用方法, 以及包括用本发明的工作组合物接触处理以在金属基底表面形成保护层的制品。

本发明的具体陈述, 包括优选的实施方案

至少部分地出于经济上的原因, 正磷酸为组分(A)的最优选磷酸根离子的来源, 不考虑来源, 本发明的浓缩溶液中的总体磷酸根优选浓度至少为, 按所给顺序优选性增加, 20、30、40、50、60、70、75、80、85、90或92克每升(以下一般缩写为“g/L”)而且独立的优选浓度不超过, 按所给顺序优选性增加, 300、250、225、200、175、150、125、115、105、100或95g/L。

本发明组合物中组分(B)的六价铬通常通过加入具有式 CrO_3 的化学物质优选地得到, 它的各种名称有“铬酸”、“三氧化铬”或“铬[酸]酐”。还可通过应用可溶性铬酸盐和重铬酸盐, 如碱金属盐和铵盐, 在本发明的组合物中得到六价铬。本发明浓缩水溶液中的总体铬浓度值, 既包括组分(B)的六价铬又包括当该组分存在时非必需的组分(E)的三价铬, 这一总体浓度按照它的 CrO_3 化学计量当量来测量, 优选浓度至少为, 按所给顺序优选性增加, 75、100、125、150、175、200、225、250、265、280、287或292g/L而且独立的优选浓度不超过, 按所给顺序优选性增加, 600、550、500、475、450、425、400、375、350、325、310、300或295g/L。

与其实际浓度无关, 本发明任何组合物中总体铬和磷酸根离子的含量为按 CrO_3 的化学计量当量总体铬对磷酸根的比值, 优选至少为, 按所给顺序优选性增加, 0.50:1.0、0.75:1.0、1.0:1.0、1.25:1.0、1.50:1.0、1.75:1.0、2.0:1.0、2.25:1.0、2.5:1.0、2.75:1.0、2.85:1.0、2.95:1.0、3.05:1.0、3.10:1.0或3.15:1.0而且独立的优选比值不超过, 按所给顺序优选性增加, 10:1.0、8.0:1.0、7.0:1.0、6.0:1.0、5.5:1.0、5.0:1.0、4.5:1.0、4.0:1.0、3.7:1.0、3.5:1.0或3.3:1.0。

含氟金属酸根组分(C)可通过含有上面列举的一种具有含氟复合阴

离子的酸或盐得到。优选地，氟锆酸和氟钛酸及其盐可用于组分(C)，氟锆酸和它的盐最为优选。不考虑它的化学性质，组分(C)在本发明浓缩水溶液中的优选浓度至少为，按所给顺序优选性增加，0.0060、0.010、0.014、0.018、0.022、0.026、0.030、0.032、0.034、0.036或0.038摩尔每升（以下一般缩写为“M/L”）而且独立的优选浓度不超过，按所给顺序优选性增加，0.6、0.4、0.20、0.16、0.12、0.080、0.070、0.060、0.055、0.050、0.048、0.046、0.044、0.042、0.040或0.039M/L。不考虑它们的化学性质和实际浓度，本发明任何组合物中组分(C)和(A)的含量为组分(A)的摩尔数对组分(C)的摩尔数的比值，优选至少为，按所给顺序优选性增加，5:1.0、7:1.0、9:1.0、11:1.0、13:1.0、15:1.0、17:1.0、19:1.0、21:1.0、23:1.0或25:1.0而且独立的优选比值不超过，按所给顺序优选性增加，100:1.0、80:1.0、70:1.0、60:1.0、55:1.0、50:1.0、45:1.0、40:1.0、35:1.0、31:1.0或27:1.0。

自由氟化物组分(D)可通过适当的来源，如氢氟酸和水溶性的中性和酸性氢氟酸盐而得到。至少部分出于经济上的原因，氢氟酸一般为优选的，不管组分是否以HF化学结构存在，组分(D)的总体浓度按照它的HF化学计量当量来测量，该组分在本发明浓缩水溶液中的优选浓度至少为，按所给顺序优选性增加，0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1.1、1.3、1.5、1.7、1.9、2.1、2.3、2.5、2.7、2.9、3.1或3.3g/L而且独立的优选浓度不超过，按所给顺序优选性增加，25、20、15、10、8、7.0、6.0、5.0、4.5、4.0或3.5g/L。一般地，组分(D)较高的浓度有助于本发明浓缩水溶液的稳定性，但是组分(D)太高的浓度会导致对被处理的金属的太强的作用，这种处理是用通过稀释含有过多的自由氟化物的本发明浓缩水溶液制备的工作组合物进行的。如果在金属表面有过多的强作用，金属表面形成的涂层的防腐蚀值就会减少，在极端的情况下，将不会形成附着的涂层。不考虑它们实际的浓度，组分(D)的摩尔浓度对组分(C)的摩尔浓度的优选比值至少为，按所给顺序优选性增加，2.0:1.0、2.5:1.0、3.0:1.0、3.5:1.0、3.8:1.0、4.1:1.0

或 4.3:1.0 而且至少部分出于经济上的原因, 独立地优选比值不超过, 按所给顺序优选性增加, 50:1.0、40:1.0、30:1.0、20:1.0、15:1.0、12:1.0、10:1.0、8.0:1.0、7.0:1.0、6.5:1.0、6.0:1.0、5.5:1.0、5.1:1.0、4.8:1.0 或 4.6:1.0。

已经讨论到, 在本发明组合物中含有非必需的三价铬组分(E)一般地为优选的。在制备本发明组合物过程中可通过应用三价铬阳离子的盐, 把三价铬离子直接加入水中, 或优选地, 三价铬组分(E)可通过以下方法得到, 在制备本发明组合物过程中加入超过所需量的六价铬, 该所需量是在最终的组合物中保持它的六价价态的所需量, 然后通过加入还原剂如丹宁酸、淀粉、醇、胼、蔗糖等等把部分六价铬转化为三价铬。聚乙烯醇是最优选的还原剂, 因为最终在本发明的浓缩溶液中更不会产生浑浊。优选的还原剂的量要靠其使用达到的还原的量而定; 在本发明的组合物中三价铬对总铬的优选比值至少为, 按所给顺序优选性增加, 0.10:1.0、0.15:1.0、0.20:1.0、0.25:1.0、0.29:1.0、0.32:1.0、0.35:1.0、0.38:1.0、0.40:1.0、0.42:1.0、0.44:1.0 或 0.45:1.0, 独立地优选比值不超过, 按所给顺序优选性增加, 0.95:1.0、0.90:1.0、0.85:1.0、0.80:1.0、0.75:1.0、0.70:1.0、0.65:1.0、0.60:1.0、0.57:1.0、0.54:1.0、0.52:1.0、0.50:1.0、0.48:1.0 或 0.46:1.0。

优选地, 用于把最初的六价铬部分地转化为三价铬的还原剂本身氧化时只生成水和气体产物, 如可从组合物中逸出的二氧化碳。但是还原剂的一些其它氧化产物会象非必需组分(F)一样留在本发明组合物中。

本发明组合物中成膜组分(G)和/或硅质组分(H)的存在在某些情况下可提高铬酸盐膜涂覆的产品的防腐蚀能力, 但是一般不是特别地优选, 尤其是在本发明的浓缩水溶液中。如果需要存在, 许多本领域熟知的物质可以组成组分(G)。如果含有组分(H), 它可以优选地由稳定的悬浮硅石组成, 这是一种可广泛地得到的商品化产品。

优选地本发明组合物通过正常人的肉眼观察没有相分层的迹象; 也就是说, 组合物也许会浑浊或出现悬浮的第二相, 但是优选地不会分成超过一个液体层或含有可由正常人肉眼观察到的足够大的固体颗粒。如

果这一条件不能实现，由于组合物不均相总是会有浓度变化的危险。此外，本发明浓缩水溶液在 20 至 25℃ 下没有机械搅动的条件下储存一段时间后能保持经正常人肉眼检测不到任何沉淀，优选的储存时间至少为，按所给顺序优选性增加，5、10、20、40、60、100、150 或 300 天。

本发明的浓缩水溶液基本上以单包装的浓缩物来使用，只需用水稀释就可转化为本发明的工作组合物。然而，为了某种原因，浓缩水溶液也可配成多部分浓缩物，其中的两部分或更多的部分是形成本发明的完整的工作组合物所需的。

本发明的工作组合物中，如前所述的活性成分的浓度优选地为前面叙述的本发明浓缩水溶液中含有的相同成分浓度的十分之一，与本发明浓缩水溶液中的相应成分的相对优选性相同。因此，例如，在本发明工作组合物中，总磷酸根浓度优选地至少为，按所给顺序优选性增加，2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0 或 9.2g/L 而且独立的优选浓度不超过，按所给顺序优选性增加，30、25、22.5、20.0、17.5、15.0、12.5、11.5、10.5、10.0 或 9.5g/L。

本发明中金属基底表面的处理过程可在很宽的范围内施行多次，这一过程可在所使用的本发明液体工作组合物的冰点至沸点之间的任何温度下进行。但是，本发明过程的最普通的用途之一是在盘管处理中，而且至少为此用途，快速处理在经济上是非常理想的；特别地，被处理的金属基底和本发明的工作组合物之间的接触时间优选地为不超过，按所给顺序优选性增加，5000、2000、1000、600、300、150、100、75、50、40、30、25、20、15、12、10、8 或 6 秒。接触时间必须足够长以使经处理铬的加入量至少为，按所给顺序优选性增加，1.0、3.0、5.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、11.8、12.5、13.0、13.5、14.0 或 14.5 毫克铬每平方米（以下一般缩写为“ mg/M^2 ”）接触的金属表面，如果铬的加入量少于 $1.0\text{mg}/\text{M}^2$ 就不可能达到足够的防腐蚀能力。各种优选的铬的加入量可在适宜温度下在接触了几秒钟后很容易地达到；特别地，本发明的工作组合物与金属基底

按本发明的处理方式接触过程中的温度优选地至少为，按所给顺序优选性增加，30、35、40、45或48℃而且独立地，基本上是由于经济上的原因，优选的温度不超过，按所给顺序优选性增加，90、85、80、75、70、67、64或61℃。

本发明的处理过程也包括其它一些传统上的步骤，例如在本发明的处理前清洁金属，在用本发明的工作组合物处理后清洗金属、使之干燥，随后在处理基底上涂上保护性的油漆。在这些附加的步骤中，在用本发明的工作组合物接触前的清洁和清洁后的清洗一般地为优选的，但用本发明的工作组合物接触后的清洗一般地不为优选的；替代的是，多余的液体工作组合物优选地是从被处理的基底表面排走或用刮板或类似的擦拭装置从表面除去，残余的组合物干燥后留在被处理的表面上以形成本发明的保护膜。

本发明在以下的工作实施例中有更详细的说明，本发明的效益通过对照实施例进行说明。

实施例和对照实施例

第1组实施例

用于测试各种自由氟化物和复合氟化物浓度的储备溶液1按以下方法制备：在一化学上呈惰性的容器内装入590份量的自来水、100份量含有75%正磷酸的正磷酸水溶液及100份量的三氧化铬固体。把这种混合物加热到49℃并不断搅拌直到全部三氧化铬溶解。然后逐次把5、5和4份量的ELVANOL™71-30，一种在商业上由Du Pont供应的固体粉末加入到先前制备的溶液中，据供应商报告这种粉末为一种完全水解的、中等粘度的成膜聚乙烯醇。这种还原剂的加入引起溶液中部分六价铬成分还原为三价铬的放热反应，在前两部分每次加入后，把混合物在60-71℃的温度范围内维持15分钟同时加以搅拌然后在加入下一部分前冷却至38℃。在第三部分还原剂加入后，把混合物在60-71℃的温度范围内维持15分钟同时加以搅拌，然后提高温度并在

77 至 82 °C 的温度范围内维持两小时同时加以搅拌，然后冷却至 66 °C。随后另外加入 130 份量的 CrO₃；然后把溶液重新加热至 82 °C 并在此温度下维持 30 分钟，然后经整夜冷却至 20 - 25 °C 范围内的室温以制备最终的储备溶液。如下面表 1 所示，由储备溶液 1 制备了两种本发明的浓缩水溶液。

把表 1 中列出的每种浓缩水溶液分成大约相等的三部分，每种浓缩水溶液的一部分储存在密封容器中，三种储存温度为 20 - 25 (常温)、38 及 49 °C 并对沉淀或其它变质迹象进行监测。在所有这些温度下，储存了 18 小时、14 天、20 天或 39 天后，没有观察到这些迹象。

表 1：第 1 组的浓缩水溶液

组成	以下编号溶液中成分的重量份	
	1.1	1.2
储备溶液 1	187	187
45 % 的 H ₂ ZrF ₆ 水溶液	1.0	1.9
48 % 的 HF 水溶液	15.2	7.6
附加水	0.00	3.7

第 2 组实施例和对照实施例

用于测试自由氟化物和复合氟化物附加浓度的储备溶液 2 按以下方法制备：在一化学上呈惰性的容器内装入 236 份量的自来水、40 份量含有 75 % 正磷酸的正磷酸水溶液及 40 份量的三氧化铬固体。把这种混合物加热到 49 °C 并不断搅拌直到全部三氧化铬溶解。然后逐次把 2.0、2.0 和 1.6 份量的如前所述的 ELVANOL™71 - 30 加入到先前制备的溶液中。在前两部分每次加入后，把混合物在 60 - 71 °C 的温度范围内维持 15 分钟同时加以搅拌然后在加入下一部分前冷却至 38 °C。在第三部分还原剂加入后，把混合物在 60 - 71 °C 的温度范围内维持 15 分钟同时加以搅拌，然后提高温度并在 77 至 82 °C 的温度范围内维持两小时同时加以搅拌，然后冷却至 66 °C。随后另外加入 52 份量的 CrO₃；

然后把溶液重新加热至 82 ℃ 并在此温度下维持 30 分钟。然后把 5.6 份量含有 45 % 氟锆酸的水溶液加入到先前制备的溶液中并加以搅拌，然后经整夜冷却至 20 - 25 ℃ 范围内的室温以制备最终的储备溶液 2。各种浓缩水溶液，只有那些含有 HF 的为按照本发明，如下面表 2.1 所示由储备溶液 2 制备。

表 2.1：第 2 组的浓缩水溶液

组成	以下编号溶液中成分的重量份			
	2.1	2.2	2.3	2.4
储备溶液 2	948	948	948	948
水中含有 48 % 的 HF 水溶液	0.00	1.00	5.5	10.0
附加水	52	51	46	42

把表 2.1 中列出的每种浓缩水溶液分成几部分，每种浓缩水溶液的一部分储存在密封容器中，三种储存温度为 20 - 25 (常温)、38 及 49 ℃ 并对沉淀或其它变质迹象进行监测。储存了 8 天后，观察到了表 2.2 中所示的现象。

表 2.2：第二组浓缩液的储存稳定性 (8 天)

表 2.1 中的溶液 编号	在储存后可见的沉淀量		
	室温	38 ℃	49 ℃
2.1	无	很轻微	很轻微
2.2	无	很轻微	很轻微
2.3	无	无	无
2.4	无	无	无

同样的溶液在相同条件下继续储存 14 天，结果列于下面的表 2.3 中。同样的这些试样在 38 和 49 ℃ 下保存 33 天，保存后的结果与列于

表 2.3 中的相同。但是，如同当相同组合物早先在两个较高的温度下储存时，在室温下继续储存 56 天后，溶液 2.1 和 2.2 产生了沉淀。表 2.3 中所示的其它结果在 56 天后保持不变。

表 2.3：第二组浓缩液的储存稳定性（14 天）

表 2.1 中的溶液 编号	在储存后可见的沉淀		
	室温	38 °C	49 °C
2.1	无	有	有
2.2	无	有	有
2.3	无	无	无
2.4	无	无	无

此相同浓缩水溶液的其它部分用于制备钝化 GALVALUME™ 锌铝合金（以下一般缩写为“GALV”）和热浸镀锌钢（以下一般缩写为“HDG”）基底测试板的工作组合物，按照下面的步骤制备：

1. 用一温度为 54 °C 的水溶液喷射清洗 5 秒钟，水溶液中含有 7 - 10 “潘特”（“points”）PARCO® 清洁剂 338，商业上由 Parker Amchem Div. of Henkel Corp., Madison Heights, Michigan（以下一般缩写为“PA”）供应，按照 PA Technical Process Bulletin 1994 年 3 月 22 日第 344 期中给出的厂商指示使用。
2. 用热水清洗 5 秒钟。
3. 如下面详述用本发明的工作组合物或对照工作组合物处理。
4. 用刮板除去多余的工作组合物并干燥处理过的基底。

在这一过程后，用一种商业上可得的仪器测量铬的加入量，此仪器是 Cianflone Scientific 生产的 PORTASPEC™2501 型 X 射线光谱仪，按照厂商的指示，处理过的基底通过盐喷射（Salt Spray），美国测试和材料协会（以下一般缩写为“ASTM”）规程 B-117-90；克利夫兰冷凝（Cleveland Condensation），ASTM 规程 D-4585-87；和/或“堆积测试”（Stack Test）进行测试。在最后一测试中，把相同尺寸的一对测试板中的一块用去离子水轻轻地喷射以在表面形成一层膜，把另一块测试板放在水喷射过的表面上并用很大的重量压挤该表面。如果测试样

本有一面比另一面更适合于后面的曝光处理，然后把这一用水喷射过的“主面”放到成对测试板堆内部，在以下报告的测试中这种测试板堆包含了三对这样的测试板对，总共有六个单独的样本。然后把测试板堆放入一个相对湿度保持在 100 % 温度为 71 °C 的箱中。在预先决定了曝光的间隔时间后，把测试板堆敞开以便检查堆内部的每一块板表面的白、黑或红“锈”的迹象。将出现了任何的这些颜色的锈的面积所占的百分数被 10 除，把所得的商被 10 减以得到一个等级分数，这一分数趋近 10 表示完全没有生锈质量最好的表面，趋近 0 表示完全生锈的表面。在第一次检查后，把测试板重新堆积并放回原来的恒湿恒温控制箱继续进行测试。

在一处理顺序中第 3 步的细节及加入量测定的结果在下面的表 2.4 中给出，这些测试的结果列于下面的表 2.5 - 2.9 中。表 2.5 - 2.9 中的结果，尽管不是十分精确，这在这一类测试中很平常，随着工作组合物中自由氟化物离子浓度的增大抗腐蚀性提高的趋势很明显。

第 3 组实施例

本发明中的浓缩物按以下方法制备：在一化学上呈惰性的容器内装入 590 份量的自来水、100 份量含有 75 % 正磷酸的正磷酸水溶液及 230 份量的三氧化铬固体。把这种混合物加热到 38 °C 并不断搅拌直到全部的三氧化铬溶解。然后逐次把 5、5 和 7 份量的如前所述的 ELVANOL™71 - 30 加入到先前制备的溶液中。这种还原剂的加入引起溶液中部分六价铬成分还原为三价铬的放热反应，在前两部分每次加入后，把混合物在 60 - 71 °C 的温度范围内维持 15 分钟同时加以搅拌然后在加入下一部分前冷却至 38 °C。在第三部分还原剂加入后，把混合物在 60 - 71 °C 的温度范围内维持 15 分钟同时加以搅拌，然后提高温度并在 77 至 82 °C 的温度范围内维持两小时同时加以搅拌，然后冷却至 38 °C。然后把 14 份量含有 45 % 氟锆酸的水溶液和 5.5 份量含有 48 % 氢氟酸的水溶液加入到先前制备的溶液中，在 38 °C 下再搅拌 30 分钟。最后，加入足够量的自来水使混合物总量达到 1000 份量。

对合成浓缩物中残留的六价铬进行分析，从分析的结果并假定起始

和最终六价铬浓度的差别目前由三价铬代替，可以确定三价铬的浓度。合成浓缩物所具有的化学和物理性质列于下面的表 3 中。

含有 5 至 10 % 此浓缩物的水溶液为有效的本发明的工作组合物。

表 2.4：过程和加入量细节，第 2 组

基底类型	过程条件			Cr 的加入量, mg/M ²	标号
	工作组合物	温度, ℃	浸入时间, 秒		
HDG	含有 10% 浓缩物 2.1 的水溶液	53	5	12.2	2.1.X
	含有 10% 浓缩物 2.2 的水溶液	49	7	12.3	2.2.X
	含有 10% 浓缩物 2.3 的水溶液	48	5	11.9	2.3.X
	含有 10% 浓缩物 2.4 的水溶液	49	5	14.9	2.4.X
GALV	含有 10% 浓缩物 2.1 的水溶液	50	5	12.1	2.1.X
	含有 10% 浓缩物 2.2 的水溶液	60	5	11.6	2.2.X
	含有 10% 浓缩物 2.3 的水溶液	50	5	12.4	2.3.X
	含有 10% 浓缩物 2.4 的水溶液	63	5	14.2	2.4.X

表 2.4 的注解

表中最右一列中所示的“标号”是按照说明处理的在下面报告测试结果的表中需要加以识别的测试板的编号；标号中的“x”为一任意的整数，用以识别具有相同的前两位识别整数的经过与其它测试板相同处理过程的同样的测试板，除了在堆积测试中每个奇数板要与相邻的较大的偶数板配对。

表 2.5: GALV 基底上的盐喷射测试结果

样本 编号	在以下曝光时间后出现白色锈迹的表面的百分数, 天:						
	1	2	3	4	5	6	7
2.1.1	0	0	0	0	0	0	0
2.1.2	0	0	0	0	0	0	0
2.2.1	0	0	0	0	0	0	0
2.2.2	0	0	0	0	0	0	0
2.3.1	0	0	0	0	0	1	1
2.3.2	0	0	0	0	0	0	0
2.4.1	0	0	0	0	0	0	0
2.4.2	0	0	0	0	0	0	0

表 2.6: HDG 基底上的盐喷射测试结果

样本 编号	在以下曝光时间后出现白色锈迹的表面的百分数, 天:						
	1	2	3	4	5	6	7
2.1.1	N	N	5	n.o.	n.o.	75	92
2.1.2	N	N	1	n.o.	n.o.	20	60
2.2.1	N	N	10	n.o.	n.o.	50	78
2.2.2	N	N	1	n.o.	n.o.	10	43
2.3.1	N	N	5	n.o.	n.o.	20	49
2.3.2	N	N	1	n.o.	n.o.	10	32
2.4.1	N	N	3	n.o.	n.o.	10	42
2.4.2	N	N	1	n.o.	n.o.	5	20

表 2.6 中的缩写

n.o. = 没有做观察; N = 零 (= 0).

表 2.7: GALV 基底上的堆积测试结果

基底的 标号	曝光以下一段时间 (小时)后的等级			
	168	384	504	672
2.1.1	10	9	8	7
2.1.2	10	9	8	7
2.1.3	10	9 ⁺	9	9
2.1.4	10	9 ⁺	9	9
2.1.5	10	10	9 ⁺	9
2.1.6	10	10	9 ⁺	9
2.2.1	10	10	9 ⁺	9
2.2.2	10	10	9 ⁺	9
2.2.3	10	10	8	8
2.2.4	10	9 ⁺	8	8
2.2.5	10	9 ⁺	9	9
2.2.6	10	9 ⁺	9	9
2.3.1	10	10	9	7
2.3.2	10	10	9	7
2.3.3	10	9 ⁺	9	6
2.3.4	10	9 ⁺	9	6
2.3.5	10	10	9	5
2.3.6	10	9 ⁺	9	4
2.4.1	10	10	10	10
2.4.2	10	10	10	10
2.4.3	10	10	10	10
2.4.4	10	10	10	10
2.4.5	10	10	10	10
2.4.6	10	10	10	10

表 2.8: HDG 基底上的堆积测试结果

基底的 标号	曝光以下一段时间 (小时)后的等级			
	168	336	504	672
2.1.1	9	7	3	1
2.1.2	9	7	3	2
2.1.3	7	5	1	1
2.1.4	7	5	1	1
2.1.5	9	7	3	2
2.1.6	9	7	3	2
2.2.1	7	5	1	1
2.2.2	7	5	1	1
2.2.3	8	6	1	1
2.2.4	8	6	1	1
2.2.5	9	7	5	2
2.2.6	9	7	5	2
2.3.1	8	6	4	3
2.3.2	8	6	4	3
2.3.3	8	6	4	3
2.3.4	8	6	4	3
2.3.5	10	8	5	3
2.3.6	10*	8	6	4
2.4.1	10*	8**	6	4
2.4.2	10*	8**	6	4
2.4.3	10*	8**	5	2
2.4.4	10*	8**	5	2
2.4.5	10*	8**	5	3
2.4.6	10*	8**	5	3

*样本表面变色, 但是没有腐蚀产品的迹象。

** 样本表面变色。

表 2.9: GALV 基底上克利夫兰冷凝测试结果

基底的 标号	曝光以下一段时间 (小时)后的等级		
	72	336	672
2.1.1	10	4	3
2.1.2	10	9	7
2.2.1	10	7	6
2.2.2	10	7	6
2.3.1	10	7	7
2.3.2	10	10	9
2.4.1	10	10	10
2.4.2	10	9	9

表 3: 第 3 组实施例中浓缩水溶液的性质

组分	此组分的浓度 g/L
PO_4^{-3} 阴离子	92.3
按 CrO_3 化学计量当量的总体铬	292
ZrF_6^{-2} 阴离子	7.92
按 HF 的化学计量当量的自由氟化物成分	3.35
三价 Cr 对总体 Cr 的摩尔比值:	0.456
比重:	1.27