

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23C 22/57 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02816881.X

[45] 授权公告日 2007年4月11日

[11] 授权公告号 CN 1309865C

[22] 申请日 2002.6.25 [21] 申请号 02816881.X

[30] 优先权

[32] 2001.6.28 [33] US [31] 60/301,147

[86] 国际申请 PCT/IL2002/000512 2002.6.25

[87] 国际公布 WO2003/002773 英 2003.1.9

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.27

[73] 专利权人 阿洛尼姆农业合作社控股有限公司

地址 以色列阿洛尼姆

[72] 发明人 I·奥斯特洛夫斯基

[56] 参考文献

US 5393353A 1995.2.28

US 6126997A 2001.10.3

EP 0310103A1 1998.4.5

审查员 张 莉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛 马崇德

权利要求书 5 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

增加镁表面耐腐蚀性的处理方法

[57] 摘要

本发明涉及用于增加镁或镁合金表面耐腐蚀性的方法、组合物及制备该组合物的方法。该组合物是一种或多种水解硅烷的水/有机溶液。通过将硅烷部分键合到镁表面上形成镁工件上的抗腐蚀涂层。本发明还涉及用于处理金属表面以增耐腐蚀的补充方法、组合物和制备该组合物的方法。该组合物是含非离子表面活性剂的氟化氢水溶液。

1. 一种处理工件的方法，包括：
 - a. 提供该工件的表面，选自镁表面和镁合金表面；
 - b. 制备水性处理溶液，该溶液的 pH 大于 4，并含有选自醇类、丙酮、醚类和乙酸乙酯的可与水混合的一种或多于一种的非水溶剂和至少一种可水解的硅烷，其在溶剂中至少部分水解并具有至少一个不可水解的官能团；和
 - c. 使所述表面与所述处理溶液接触，其中在用硅烷溶液涂覆前不进行酸洗。
2. 权利要求 1 的方法，其中至少一种所述的至少一种可水解的硅烷具有至少一个选自氨基、乙烯基、脲基、环氧基、巯基、异氰酸根合、甲基丙烯酸根合、乙烯基苯和硫烷的官能基。
3. 权利要求 1 的方法，其中至少一种所述的至少一种可水解的硅烷选自双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷、乙烯基三甲氧基硅烷、氨基三甲氧基硅烷和脲基丙基三甲氧基硅烷。
4. 权利要求 1 的方法，其中处理溶液的 pH 大于 6。
5. 权利要求 1 的方法，其中处理溶液的 pH 大于 8。
6. 权利要求 1 的方法，其中制备处理溶液包括：
 - i. 将可水解硅烷混入水溶液中以制备水解溶液；和
 - ii. 混合后确保该水解溶液的 pH 小于 6。
7. 权利要求 6 的方法，其中所述确保所述水解溶液的 pH 小于 6 包括向所述水解溶液中加入一定量的酸。
8. 权利要求 7 的方法，其中所述酸是乙酸。
9. 权利要求 1 的方法，其中制备处理溶液包括：
 - i. 混合一定量的至少一种可水解的硅烷和所述溶剂；和
 - ii. 确保处理溶液具有大于 4 的 pH。
10. 权利要求 9 的方法，其中确保处理溶液具有大于 4 的 pH 包括向处理溶液中加入一定量的碱。
11. 权利要求 10 的方法，其中碱选自 KOH、NaOH 和 NH₄OH。
12. 权利要求 9 的方法，其中选择至少一种可水解硅烷的量以使处理溶液中的可水解的硅烷总含量为 0.1-30 体积%。
13. 权利要求 12 的方法，其中选择至少一种可水解硅烷的量以使

处理溶液中的可水解的硅烷总含量为 0.5-20 体积%。

14. 权利要求 13 的方法，其中选择至少一种可水解硅烷的量以使处理溶液中的可水解的硅烷总含量为 1-5 体积%。

15. 权利要求 1 的方法，它还包括：

d. 在所述表面与处理溶液接触之后，将选自涂料、粘合剂和橡胶聚合物的聚合物涂布到该表面上。

16. 权利要求 1 的方法，它还包括：

d. 在所述表面与处理溶液接触之前，使该表面与氟化氢水溶液接触。

17. 权利要求 16 的方法，其中 HF 水溶液还包括选自聚氧化烯醚的非离子表面活性剂。

18. 权利要求 1 的方法，它还包括：

d. 在所述表面与处理溶液接触之前，对该表面用碱性溶液进行阳极化处理。

19. 权利要求 18 的方法，其中至少一种可水解的硅烷是双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷。

20. 权利要求 19 的方法，其中处理溶液的 pH 为 5-8。

21. 权利要求 20 的方法，其中处理溶液的 pH 为 6-7。

22. 权利要求 19 的方法，其中在处理溶液中双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷的浓度为 0.1-5 体积%。

23. 权利要求 22 的方法，其中在处理溶液中双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷的浓度为 0.8-2 体积%。

24. 权利要求 23 的方法，其中在处理溶液中双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷的浓度为 1-2 体积%。

25. 权利要求 18 的方法，其中至少一种可水解的硅烷是非官能二甲硅烷基和乙烯基硅烷的混合物。

26. 权利要求 25 的方法，其中乙烯基硅烷是乙烯基三甲氧基硅烷。

27. 权利要求 25 的方法，其中非官能二甲硅烷基选自 1,2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、1,2-双-(三甲氧基甲硅烷基)乙烷、1,6-双(三烷氧基甲硅烷基)己烷和 1,2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烯。

28. 权利要求 25 的方法，其中处理溶液的 pH 为 4-7。

29. 权利要求 28 的方法，其中处理溶液的 pH 为 4-5。

30. 权利要求 25 的方法, 其中在处理溶液中至少一种可水解的硅烷的浓度为 0.1-30 体积%。

31. 权利要求 30 的方法, 其中在处理溶液中至少一种可水解的硅烷的浓度为 0.5-20 体积%。

32. 权利要求 31 的方法, 其中在处理溶液中至少一种可水解的硅烷的浓度为 1-5 体积%。

33. 权利要求 25 的方法, 其中非官能二甲硅烷基与乙烯基硅烷的摩尔比为 50:50-10:90。

34. 权利要求 33 的方法, 其中非官能二甲硅烷基与乙烯基硅烷的摩尔比为 20:80-10:90。

35. 一种用于处理镁或镁合金表面的组合物, 它包含:

- a. 选自醇类、丙酮、醚类和乙酸乙酯的与水可互溶的非水溶剂;
- b. 至少一种可水解的硅烷, 其具有至少一个不可水解的官能团;

和

c. 水

其中组合物的 pH 大于 4。

36. 权利要求 35 的组合物, 其中 pH 大于 6。

37. 权利要求 35 的组合物, 其中 pH 大于 8。

38. 权利要求 35 的方法, 其中至少一种可水解的硅烷的至少一种具有至少一个选自氨基、乙烯基、脲基、环氧基、巯基、异氰酸根合、甲基丙烯酸根合、乙烯基苯和硫烷的官能团。

39. 权利要求 35 的组合物, 其中至少一种可水解的硅烷中的至少一种选自乙烯基三甲氧基硅烷、双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷、氨基三甲氧基硅烷和脲基丙基三甲氧基硅烷。

40. 权利要求 35 的组合物, 它包含至少两种不同的可水解的硅烷。

41. 权利要求 40 的组合物, 其中至少两种可水解的硅烷中的第一种是非官能二甲硅烷基, 至少两种可水解的硅烷中的第二种是乙烯基硅烷。

42. 权利要求 41 的组合物, 其中第二种可水解的硅烷是乙烯基三甲氧基硅烷。

43. 权利要求 41 的组合物, 其中第一种可水解的硅烷选自 1,2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、1,2-双-(三甲氧基甲硅烷基)乙烷、

1,6-双-(三烷氧基甲硅烷基)己烷和1,2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烯。

44. 一种将硅烷部分键合到镁或镁合金表面上的方法，它包括：

a. 提供有多个镁原子的表面；和

b. 将 pH 大于 4 的处理溶液涂到该表面上，该处理溶液包含至少一种可水解的硅烷，其中至少一种可水解的硅烷的至少一部分是经水解的，并且该硅烷具有至少一个不可水解的官能团，

其中在用硅烷溶液涂覆前不进行酸洗。

45. 一种将硅烷部分键合到阳极化的镁或镁合金表面上的方法，它包括：

a. 提供具有多个镁原子的表面；

b. 在该表面浸入阳极化溶液中时，使该表面阳极化；

c. 阳极化之后，将 pH 大于 4 的处理溶液涂布在该表面上，该处理溶液包含至少一种可水解的硅烷，其中至少一种可水解的硅烷的至少一部分是经水解的，并且该硅烷具有至少一个不可水解的官能团。

46. 权利要求 45 的方法，其中第一可水解的硅烷是双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷。

47. 权利要求 45 的方法，其中处理溶液包含至少两种不同的可水解的硅烷。

48. 权利要求 47 的方法，其中至少两种可水解的硅烷的第一种是非官能二甲硅烷基，至少两种可水解的硅烷的第二种是乙烯基硅烷。

49. 权利要求 48 的方法，其中第二种可水解的硅烷是乙烯基三甲氧基硅烷。

50. 权利要求 48 的方法，其中第一种可水解的硅烷选自 1,2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、1,2-双-(三甲氧基甲硅烷基)乙烷、1,6-双-(三烷氧基甲硅烷基)己烷和 1,2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烯。

51. 一种制品，它包含：

a. 至少一种含镁的表面；和

b. 一涂层，该涂层包含多个硅烷部分，该硅烷部分经 Si-O-Mg 键结合到含镁表面上，

其中在用硅烷溶液涂覆所述含镁的表面前不进行酸洗，

其中多个硅烷部分的至少 1% 具有至少一个选自氨基、乙烯基、脲

基、环氧基、巯基、异氰酸根合、甲基丙烯酸根合、乙烯基苯和硫烷的官能团。

增加镁表面耐腐蚀性的处理方法

发明领域

本发明涉及金属表面保护领域，具体说涉及增进镁和镁合金表面的可涂性和耐腐蚀性的表面处理方法。

发明背景

镁和镁合金的质轻和强度特性使得由其制成的产品非常适合用于制造如高性能飞机、陆地车辆和电子设备的关键部件。

镁和镁合金的最明显的缺点是腐蚀。暴露于自然环境中会引起镁和镁合金表面快速腐蚀，结果失去美观和强度降低。

改进金属表面的耐腐蚀性的一种对策就是喷涂。当表面不与腐蚀剂接触时，就可防止腐蚀。但是，很多种涂料对镁和镁合金的表面的粘合都不好。

在现有技术中已知多种基于用铬酸盐溶液对金属外表面进行化学氧化的方法，其可用于处理镁和镁合金的表面以增加涂料的粘附性，参看如 US 2035380 或 US 3457124。但是这些方法的缺点是经处理过的表面有低的耐腐蚀性，并且铬酸盐溶液对环境有害。

在 WO 99/02759 中描述了一种通过聚合含各种官能基团的经静电沉积的树脂来提供对镁表面的保护涂层的方法。

已公开了一些用硅烷溶液进行金属表面处理的方法，参看如 US 5292549、US 5750197、US 5759629 和 US 6106901。硅烷溶液对环境无害，并使经处理的金属表面有优异的耐腐蚀性。来自溶液的硅烷残余物粘结到经处理的金属表面上以防止氧化，并形成使通常使用的聚合物如涂料能粘附其上的面层，参看 US 5750197。虽然它可成功地用于钢、铝、锌和其各自的合金，但用硅烷溶液不能成功地处理镁和镁合金。

US 5433976 中提到用于处理金属表面的碱性溶液，该溶液包括无机硅酸盐、无机铝酸盐、交联剂和硅烷。但是 US 5433976 未提到使用这种溶液来处理镁。

另一个用于改进金属表面的耐腐蚀性的对策是阳极化，参看如 US 4978432、US 4978432 和 US 5264113。在阳极化中，金属表面经电化

学氧化以形成保护层。虽然镁和镁合金的阳极化提供了对腐蚀的保护，但涂料对阳极化的镁表面的粘附性不够。此外，如 US 5683522 中所讨论的，阳极化常常不能在复杂工件的整个表面形成保护层。

因此特别需要一种用于处理镁或镁合金表面的方法，该方法所增加的防腐蚀性超过现有技术达到的防腐蚀性。

发明概述

本发明提供一种方法、一种组合物和一种使该组合物用于增加镁或镁合金表面的耐腐蚀性的方法。该组合物是一种或多种水解的硅烷的水/有机溶液。在将硅烷部分粘合到镁表面上时，就在镁工件上形成了抗腐蚀涂层。

根据本发明，提供一种用于处理镁或镁合金表面的组合物，以增加表面上聚合物的粘附性及耐腐蚀性，该组合物是 pH 约大于 4 的硅烷溶液，并包括至少一种在与水可混溶的溶剂中可水解的硅烷。

所述溶剂是一种或多种选自水、类醇、丙酮、醚类和乙酸乙酯的材料。

所述硅烷是一种或多种具有至少一个不可水解的官能团的硅烷，该官能团选自氨基、乙烯基、脲基、环氧基、巯基、异氰酸根合、甲基丙烯酸根合、乙烯基苯和硫烷。适用的硅烷包括如乙烯基三甲氧基硅烷、双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷、氨基三甲氧基硅烷和脲基丙基三甲氧基硅烷。

根据本发明的特征，在硅烷溶液中的可水解的硅烷的浓度优选为约 0.1%-约 30%，更优选为约 0.5%-约 20%，特别优选为约 1%-约 5%。

本发明还提供一种处理镁或镁合金表面的方法，包括制备上述的硅烷处理溶液和使溶液与该表面相接触。

按本发明的特征，硅烷溶液的制备包括使硅烷在 pH 小于约 6 的水溶液中水解，该 pH 可用加酸，优选加乙酸到水解溶液中来达到。

按本发明的特征，硅烷溶液的制备包括加碱，优选 KOH、NaOH 和 NH₄OH 到溶液中以使在加溶剂之后的最终 pH 为所需值。

按本发明的特征，当处理过的表面未经阳极化时，该硅烷溶液的 pH 大于约 6，优选大于约 8。

按本发明的特征，用于处理阳极化表面的一种溶液是在硅烷溶液中至少一种可水解的硅烷为双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷，并且该

溶液的 pH 值优选为约 5-约 8，更优选为约 6-约 7。按本发明的特征，当用双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷溶液处理阳极化表面时，在硅烷溶液中可水解硅烷的总浓度优选为约 0.1%-约 5%，更优选为约 0.8%-约 2%，特别优选为约 1%-约 2%。

另外，按本发明的特征，当处理过的表面经阳极化时，所述硅烷溶液可包括至少两种不同的可水解的硅烷，其中第一种是无官能的二甲硅烷基 (bisilyl) (如 1,2-二-(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、1,2-二-(三甲氧基甲硅烷基)乙烷、1,6-双-(三烷氧基甲硅烷基)己烷和 1,2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烯)，第二种是乙烯基硅烷(如乙烯基三甲氧基硅烷)。“无官能二甲硅烷基”意指除将两硅原子连在一起的官能外，该硅烷的官能基团全是可水解的。

按本发明的特征，当用包含两种可水解的硅烷的硅烷溶液处理经阳极化的表面时，该溶液的 pH 值优选为约 4-约 7，更优选为约 4-约 5。

按本发明的特征，当用包含两种可水解的硅烷的硅烷溶液处理经阳极化的表面时，在硅烷溶液中的可水解的硅烷的总浓度优选为约 0.1%-约 30%，更优选为约 0.5%-约 20%，特别优选为约 1%-约 5%。

按本发明的特征，当用包含两种可水解的硅烷的硅烷溶液处理经阳极化的表面时，可水解的无官能的二甲硅烷基对可水解的乙烯基硅烷的摩尔比优选为约 50:50-约 10:90，更优选为约 20:80-约 10:90。

按本发明的特征，在硅烷溶液与所述表面接触之前，该表面经例如氟化氢溶液预处理。

按本发明的另一个特征，在硅烷溶液与所述表面接触之后，将聚合物如涂料、粘合剂或橡胶施加到该表面上。

本发明还提供一种抗腐蚀涂层，该涂层具有包括镁原子的层和以 Si-O-Mg 键结合到该层中至少一些镁原子上的硅烷部分。按本发明的特征，该抗腐蚀涂层还包括结合到该层中至少一些镁原子上的氟原子。

因此，本发明还提供一种通过将上述硅烷溶液涂布到镁或镁合金表面上而将硅烷部分结合到该表面上的方法。本发明还提供一种通过将所述硅烷溶液涂布到首先在碱性的阳极化溶液中经表面阳极化的镁或镁合金表面上而将硅烷部分结合到该表面上的方法。

本发明还提供一种具有至少一个含镁的表面和耐腐蚀涂层的制

品, 该涂层包含许多硅烷部分, 该硅烷部分经 Si-O-Mg 键键合到含镁的表面上。按本发明的特征, 所述许多硅烷部分的至少约 1%是具有至少一个选自氨基、乙烯基、脲基、环氧基、巯基、异氰酸根合、甲基丙烯酸根合、乙烯基苯和硫烷的官能基团。

本发明还提供一种补充上述使用硅烷的方法的方法、一种组合物和一种用该组合物来处理金属表面以提高耐腐蚀性的方法。该组合物是一种含非-离子表面活性剂的氟化氢水溶液。

本发明提供一种由水中的氟化氢 (HF) 和非离子表面活性剂组成的用于处理金属或金属合金表面的组合物 (处理溶液)。按本发明的特征, 该组合物的 HF 含量为约 5 重量%-约 40 重量%, 非离子表面活性剂含量为约 20ppm-约 1000ppm。按本发明的另一特征, 该非离子表面活性剂是聚氧化烯醚, 优选聚氧乙烯醚, 优选选自聚氧乙烯油基醚类、聚氧乙烯鲸蜡基醚基、聚氧乙烯硬脂基醚类、聚氧乙烯十二烷基醚类, 如聚氧乙烯 (10) 油基醚。

本发明还提供一种合并组成成份制备处理溶液的方法。

本发明还提供一种通过表面与处理溶液接触来用处理溶液处理工件的金属表面 (腐蚀过的或未腐蚀过的) 的方法。

此外, 术语“镁表面”意指镁金属或镁合金的表面。镁合金包括但不限于合金如 AM-50A、AM-60、AS-41、AZ-31、AZ-31B、AZ-61、AZ-63、AZ-80、AZ-81、AZ-91、AZ-91D、AZ-92、HK-31、HZ-32、HZ-33、M-1、QE-22、ZB-41、ZH-62、ZK-40、ZK-51、ZK-60和 ZK-61。

发明详述

本发明提供一种用于处理阳极化的或未阳极化的镁表面的方法和溶液, 以产生也可用于制备适于涂料的镁表面的耐腐蚀层。本发明方法和溶液的原理和应用可参考的附说明书得到较好的理解。

可水解的硅烷 (如具有一个或多个烷氧基或酰氧基取代基的那些) 结合到金属表面的能力是本领域技术人员所熟知的。硅烷与金属表面的结合通常可描述成三步过程。第一步是使可水解的部分水解。第二步是该水解的硅烷在金属表面上流动, 并键合到金属表面的羟基上。第三步是释出水并形成 Si-O-Xx 共价键, 其中 Xx 为金属原子。

虽然对硅烷层是单层还是非单层有一些争论, 但公知的是该硅烷层提高了其所结合的金属表面的耐腐蚀性。也已知当金属表面涂有硅

烷层，并且该结合的硅烷部分含有不可水解的有机官能基团时，该层增加了聚合物如涂料、粘合剂和其它聚合物的附着性。很明显，该硅烷的有机官能团能有效地与各种聚合物分子相互作用。

已经成功地采用硅烷层形成金属表面如铝或锌表面的保护涂层。可惜的是采用硅烷溶液不能成功地处理镁表面。其原因一方面是由于镁表面的实际上的正交要求，另一方面是由于硅烷的正交要求。

在酸性和甚至弱碱性环境中镁易于腐蚀：在pH为12时镁表面不发生腐蚀，但在低pH下发生腐蚀。而且，对于硅烷结合所需的在镁表面上的羟基部分的浓度与pH有关。在碱性pH下存在高的羟基部分浓度，而在酸性pH下其浓度不足。

相反，酸性环境有利于大部分硅烷结合到金属上。通常，大部分硅烷水解的最佳pH为3-4。另外，在碱性环境下，水解的硅烷常缩合以形成二聚物和高聚物。已知将醇类加到含水解硅烷的溶液中可降低缩合速率。不用说，水解速率和缩合速率与硅烷本身的性质有关。某些硅烷在中性溶液中快速水解，而另一些硅烷却水解如此慢，以致水解需要在低pH下经较长的时间才完成。某些硅烷在甚至弱碱性溶液中几乎立刻发生缩合，而另一些硅烷甚至在高pH下能保持长时间的稳定。

在详细描述本发明之前，应说明的是本发明为采用硅烷溶液来处理阳极化的和未阳极化的镁表面提供了一种通用的方法。处理过的表面的准确的后处理特性和用于制备本发明的硅烷溶液的准确条件与所用的特定硅烷的性质有很大关系。此外，本发明为处理镁表面提供了五种特定的硅烷溶液。如下面所讨论的，本发明的溶液的准确组成以及制备方法是非常灵活的。

本发明的五种特定的硅烷溶液均可单独使用或可用来处理经预处理过的表面。预处理意指例如用本发明的含氟化氢的水溶液处理。本发明的氟化氢水溶液在用本发明的硅烷溶液处理前用于调制金属表面或独立作用阻蚀处理。

第一溶液：用氟化氢/非离子表面活性剂溶液处理

本发明的第一溶液是含水氟化氢(HF)/表面活性剂溶液。可以看出用本发明的第一溶液处理过的金属表面是明显耐腐蚀的。

重要的是要指出，在现有技术中采用HF来处理镁表面以形成耐腐蚀Mg-F层是熟知的。此外，已公开过在金属的磷酸盐涂层上使用长链

烃非离子表面活性剂如Brij®97的报导(参看 Sankara Narayanan, T. S. N.; Subbaiyan, M. Metal Finishing 1993, 91, p. 43 和 Nair, U. B.; Subbaiyan, M. Plating and Surface Finishing 1993, 80, p. 66)。

本发明的第一溶液的组成

本发明的第一溶液主要是氟化氢水溶液(HF), 其中HF含量优选为5-40体积%, 更优选为10-30体积%, 其中加有非离子表面活性剂。优选的非离子表面活性剂是聚氧化烯醚, 优选聚氧乙烯醚, 更优选自聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯十二烷基醚之一, 和最优选的是聚氧乙烯(10)油基醚(市售商标为Brij®97)。所加入的Brij®97的量优选为20-1000ppm, 更优选40-500ppm, 特别优选100-400ppm。当加入除Brij®97外的表面活性剂时, 优选的加入量相当于加入Brij®97时的摩尔量。

本发明的第一溶液的使用

本发明的第一实施方案包括使用本发明的第一溶液来处理金属或金属合金的表面。该第一溶液特别适用于处理裸表面和由压铸过程形成的表面, 特别是镁表面。本发明的第一溶液也可用于处理腐蚀过的表面, 同时去除腐蚀并改性表面, 以改进其将来的耐腐蚀性。此外, 它也是一种在用本发明的硅烷溶液处理前的优选的表面调制溶液。

本发明方法的第一实施方案包括将本发明的第一溶液施加到待处理的表面上, 优选采用浸渍法, 温度优选为约0°C-约40°C, 更优选约10°C-约30°C。

当本发明的第一溶液用浸渍法施加时, 可将工件在第一溶液中暴露至少10分钟, 优选大于20分钟。从第一溶液中取出后, 洗去多余的溶液。

用于处理镁表面的硅烷溶液

如上所述, 用硅烷溶液处理镁表面是困难的, 因为必需找出条件、制备方法和硅烷以将镁表面对碱性溶液的相反需要与硅烷需要酸性相关联起来。

最通常是, 本发明制备和使用其中含水解的硅烷部分并且其pH值大于6的水/有机溶液。当配制本发明的硅烷溶液时, 必须考虑下列因素。

为适于本发明使用，硅烷必须具有至少一个可水解的官能基。在还希望粘附于聚合物层（例如喷涂处理过的表面）的应用中，希望该硅烷具有至少一个不可水解的官能基。适用的有机官能基包括氨基、乙烯基、脲基、环氧基、巯基、异氰酸根合、甲基丙烯酸根合、硫烷和乙烯基苯。

a. 硅烷的浓度

通常在本发明的硅烷溶液中的硅烷浓度为约 0.1-约 30 体积%。一般地说，高的硅烷浓度较好，因为可产生密致涂层。但是，较高的硅烷浓度也导致高得多的硅烷缩合速率，并由于浪费了昂贵的硅烷就伴随有较高的生产成本。此外，因为许多硅烷不能很好溶于水或水/有机溶液，所以其硅烷含量大的溶液是不匀质的。虽然要使用的准确的硅烷量与许多因素有关，但已发现，使用含 0.5-20 体积%硅烷的溶液一般是优选的，更优选使用含 1-5 体积%硅烷的溶液。

b. 水解

如上所述，最重要的是用于本发明的硅烷应经水解的。根据最终溶液的组成、各个硅烷的性质以及制备和第一次使用之间的时间，硅烷可能必须或不必须实施分开的水解步骤。虽然某些硅烷甚至在碱性溶液中也很快水解，而在某些情况下，溶液的制备和第一次使用之间的时间却非常长，多半需要在分开的步骤水解硅烷。水解会由明显浓度的有机溶液而减慢，并由酸性 pH 值而加快。因此，水解步骤优选以分开的步骤在酸性溶液中进行。

如果硅烷需以分开的步骤在酸性溶液中水解，则可使用任何的酸，当然有机酸是优选的。最优选是醋酸，因为醋酸盐是溶于本发明的溶液中的。

通常适于硅烷水解的方法是混合 5 份硅烷、约 4-10 份水和 1 份冰醋酸。水解所需的时间与硅烷有关。通常 3-4 小时后，已有足够比例的硅烷水解就可制备本发明的溶液。

c. 溶剂

溶液中水与有机溶剂的比对在处理的金属表面上形成的硅烷层的质量本无决定性影响。而是水/有机溶剂的比决定了该溶液的物理特性。通常高的水含量是价廉的和对环境无害的，并可使硅烷更快水解。但是，高的水含增加了硅烷的缩合，溶剂化非水解的硅烷的效率低，

难以干燥使用有机溶剂少的溶液所处理的工件。相反，高有机溶剂含量延缓了水解和缩合，干燥快并且能有效地溶剂化硅烷。

因此，水与有机溶剂的所需比例与许多因素有关。但是重要的是要指出，准确的比例并不关键。在任何情况下，可水解的硅烷的水解释放醇类进硅烷溶液中，而水解步骤、表面处理步骤和由所处理工件的引进（见下文）会将水释放进硅烷溶液中。

d. 醇和其它有机溶剂

通常在配制本发明的硅烷溶液中可使用任何与水可混溶的有机溶剂。虽然在配制本发明的硅烷溶液中使用甲醇通常可达到最好的涂层结果，但其差别很少，以致选择特定的有机溶剂并不是非常重要的。使用多种类型的醇，特别是低级脂族醇如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇异构体和戊醇异构体均能达到适宜的涂层结果。采用非醇有机溶剂如丙酮、乙醚和乙酸乙酯也可达到适宜的涂层结果。各种有机溶剂的混合物也是有效的。特定有机溶剂或有机溶剂的混合物的选择取决于各种因素如价格、废水处置、毒性、安全性、对环境的有利性、蒸发速率和溶解度。但是对本领域技术人员很清楚的是，由于与减少硅烷缩合的有机溶剂的特性相关联的溶解度因素，有机溶剂的最佳选择可能取决于所用硅烷的性质。

e. 制备

通常，制备本发明的溶液的第一步取决于所用的硅烷。如果需要该硅烷在单独的步骤中水解，则就单独的步骤中进行水解。

如果不需要单独的水解步骤，则将硅烷直接稀释在水/有机溶液中。相反情况下，在足够的时间之后，将硅烷的水解溶液稀释在水/有机溶液中。

在某些情况下，该稀释的溶液不是匀质的，并呈混浊状，这表明未水解的硅烷未完全溶解。虽然非匀质的溶液可用于处理表面，但经调节 pH（参看下面）或加有机溶剂可溶解剩余的未水解的硅烷。重要的是要指出，许多硅烷在本发明的溶液中的水解很慢，以致在使用期间，剩余的未溶解的硅烷甚至无需进一步的干预就会最终水解。

f. pH 的调节

使用前，必须将本发明的硅烷溶液的 pH 调节到所需值。根据本发明，为了处理未经阳极化的镁表面，本发明的溶液的 pH 必须是约 6 以

上,更优选为约8以上。如果该pH不在所需范围,宜使用无机碱,最优选使用KOH、NaOH或NH₄OH调节该pH值。

按照本发明,为处理阳极化过的金属表面,硅烷溶液的pH必须大于约4(见下文)。

g. 缓冲剂

对于水解和硅烷溶液本身,使用pH缓冲剂常常是有利的。对于工厂过程控制,特别是按照good manufacturing practice(GMP)原则或确保特定硅烷的稳定性,使用pH缓冲剂是有利的。优选的缓冲体系是在所用溶液中不产生沉淀的那些体系。最优选是使用醋酸铵或醋酸钠的缓冲体系。

h. 表面活性剂

在许多情况下,在本发明的硅烷溶液中加入非离子表面活性剂对增加处理过的表面的耐腐蚀性是有利的。优选的表面活性剂及其加入量如上文对本发明的第一溶液所列举的。

i. 预处理

在用本发明的溶液处理金属表面之前,预处理该表面对增加其耐腐蚀性甚至超过单独使用本发明的溶液所得到的显著的耐腐蚀性是有利的。例如预处理可如现有技术已知的用HF处理或例如用US 5683522中所述的用氟化物/磷酸盐溶液处理。但使用本发明的第一溶液进行预处理。但使用本发明的第一溶液进行预处理可得到最好结果。

j. 应用

使用本发明的硅烷溶液对金属表面的处理优选采用浸渍法、喷涂法、抹涂法或刷涂法进行。

当采用浸渍法将本发明的硅烷溶液涂布到镁表面时,优选将该工件在硅烷溶液中暴露至少1分钟,虽然甚至几秒钟经常是足够的。从溶液中取出该工件后,经滴流、吹气或空气干燥。

当采用喷涂法将本发明的硅烷溶液涂布到镁表面时,在待处理的金属表面上的喷涂量至少为约0.1ml溶液/cm²。然后该工件经滴流、吹气或空气干燥。

涂布时的溶液温度并不重要,所以无需加热溶液。因为加热要求附加的耗能,并且可增加硅烷的缩合速率,所以涂布优选在室温下进行,即优选在约0℃-约40℃,更优选约10℃-约25℃下进行。

k. 固化

如本领域技术人员所知，硅烷层在高温（如优选大于约 110°C）下经固化以转变成硅氧烷层。已发现，所有情况均相同，即用本发明的硅烷溶液处理并接着经固化的表面比经处理但未经固化的表面有更强的耐腐蚀性但降低了涂料的粘附性。

固化可进行任何可能长的时间，从半分钟到甚至几小时。

1. 硅烷溶液的贮存

如本领域技术人员所知，在利用将工件浸入溶液槽中的方法来涂布本发明的硅烷溶液的工业装置中，很少是对每个工件重新制备溶液。而是用制备的溶液充满槽，并定期补充其中的含量。因此，在为这种涂布配制本发明的硅烷溶液时，必须记住这一点。通常，为了长期贮存，本发明的溶液的硅烷浓度和 pH 的选择要使硅烷缩合最小。可能进入槽中的主要“杂质”是由工件引入的水。虽然水的引入不会改变 pH，但会增加水对涂料的比例，以致快速发生硅烷缩合。

此外，必须考虑在本发明的硅烷溶液的 pH 下的硅烷水解的慢速率。虽然特定的硅烷仅慢慢水解，但该速率可能是足够的，以致无需采取特别行动。加入纯硅烷（注意槽中的最终硅烷浓度不超过所需值）并慢慢水解。当使用的硅烷在硅烷溶液的 pH 下不能有效水解时，则该加入的硅烷要以单独的步骤首先水解，然后再加到硅烷溶液中。

如本领域的技术人员所知，在本发明的溶液要经贮存或要保持一段长的时间的涂布中，使用上述的 pH 缓冲剂常是有利的。此外，如本领域的技术人员所知，本发明的硅烷溶液的组成并非严格确定，而可随时间而改变。

本发明的特定硅烷溶液

第二溶液：双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷溶液

本发明的第二溶液是双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷溶液。本发明的双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷溶液对处理裸的镁表面或经本发明的第一溶液预处理过的镁表面是特别有利的。所形成的硅烷层可优异地粘附粉末涂料或 E-涂料，也可作为优异的耐腐蚀涂层和防水保护涂层。其防水是如此的好，以致当涂布液体涂料时，该涂料在经处理的表面上成珠粒。本发明的双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷溶液对处理经阳极化的表面也是特别有用的（见下面）。

由于双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷的水解速率低，所以在配制本发明的硅烷溶液前优选以单独的步骤进行水解。水解优选按上述进行 3-12 小时。甚至在如此长的水解时间之后，该所得溶液呈混浊状，这表明有明显比例的双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷未水解也未溶解。

水解后，本发明的双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷溶液理想地由具有约 70%-100%的有机溶剂，更优选约 90%-100%的有机溶剂的水/有机溶液制成。已观察到甚至在仅含中等水量的溶液中，于有用的 pH 下该双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷也会快速缩合。

本发明的第二溶液优选的 pH 为大于约 6，更优选为约 6-10，最优选为约 7-8。

第三溶液：乙烯基硅烷溶液

本发明的第三溶液是乙烯基硅烷溶液。在硅烷中的硅原子的 4 个取代基中，至少一个是可水解的部分（优选是烷氧基部分如甲氧基或乙氧基或芳氧基或酰氧基），并且至少一个是乙烯基部分。例如乙烯基三甲氧基硅烷是用于配制该本发明的第三溶液的理想硅烷。

如上所述，可水解部分的目的是使硅烷键合到金属表面上，而乙烯基部分的目的是用于与其后的涂料层相互作用。因此，本发明的第三乙烯基硅烷溶液对处理裸表面或用本发明的第一溶液处理过的表面特别有用。形成的硅烷层的能优异地与液体涂料（特别是环氧涂料体系、丙烯酸涂料体系和聚氨酯涂料体系）粘附，也可用作单独的抗腐蚀涂层。

由于乙烯基硅烷在高 pH 下的水解速率慢，所以在配制本发明的硅烷溶液之前优选在单独的步骤中水解乙烯基硅烷如乙烯基三甲氧基硅烷。优选按上述进行水解。

经水解后，本发明的乙烯基硅烷溶液理想地由含有约 25-70%有机溶剂，更优选含约 40-60%有机溶剂的水/有机溶液制成。

本发明的乙烯基硅烷溶液的 pH 优选大于约 6，更优选约为 7-10，最优选约为 6-7。

第四溶液：氨基硅烷溶液

本发明的第四溶液是氨基硅烷溶液。在硅烷中的硅原子上的 4 个取代基中，至少一个是可水解的部分（优选是烷氧基部分如甲氧基或

乙氧基或芳氧基或酰氧基)，并且至少一个是氨基部分。例如氨基三甲氧基硅烷是用于配制本发明的第四溶液的理想硅烷。

如上所述，可水解部分的目的是使硅烷键合到金属表面上，而氨基部分的目的是用于与其后的涂料层相互作用。因此，本发明的第四氨基硅烷溶液用于处理裸（新净化的）表面或经本发明的第一溶液处理过的表面。形成的氨基硅烷层能良好地与液体涂料（特别是环氧涂料体系、丙烯酸涂料体系和聚氨酯涂料体系）粘附，也可用作耐腐蚀涂层。要说的是已发现用本发明的溶液处理的表面的耐腐蚀性差于由本发明的其它溶液处理的表面的耐腐蚀性。但是，本发明的第四溶液的制备容易性（见下面）使其可代替油或油酯以有效的方式对镁工件作暂时保护。

氨基硅烷耐缩合，并具有固有的碱性 pH。因此，在制备本发明的第四溶液时，通常可省去加碱步骤。此外，氨基硅烷甚至在碱性溶液中也水解得非常快。所以按本发明使用氨基硅烷时，不需完成单独的水解步骤。事实上，水解是如此快，以致例如可制备在水中的 5% 的氨基三甲氧基硅烷溶液，并直接涂布（例如喷涂）到工件的镁表面上。

第五溶液：脲基硅烷溶液

本发明的第五溶液是脲基硅烷溶液。在该硅烷中的硅原子上的 4 个取代基中，至少一个是可水解的部分（优选是烷氧基部分如甲氧基或乙氧基或芳氧基或酰氧基），并且至少一个是脲基部分。例如脲基丙基三甲氧基硅烷是用于制备本发明的第五溶液的理想硅烷。

如上所述，可水解部分的目的是使硅烷键合到金属表面上，而脲基部分的目的是用于与其后的涂料层相互作用。因此，本发明的第五脲基硅烷溶液对处理裸表面或本发明的第一溶液处理过的表面是特别有利的。形成的硅烷层能优异地与液体涂料（特别是环氧涂料体系、丙烯酸涂料体系和聚氨酯涂料体系）粘附，也可用作单独的耐腐蚀涂层。

脲基硅烷是耐缩合的，并具有固有的碱性 pH。因此在配制本发明的脲基硅烷溶液时通常可省去加碱步骤。此外，脲基硅烷基甚至在碱性溶液中也水解得非常快。所以按本发明使用脲基硅烷时不需进行单独的水解步骤。即常优选的是首先将脲基硅烷加到等体积水中，15-30 分钟后用水/有机溶剂稀释由此经水解的硅烷。

本发明的脲基硅烷溶液的 pH 优选为大于约 6，更优选为大于约 8，最优选为大于约 10。

经阳极化的镁表面的处理

与未经阳极化的镁表面不同，经阳极化的镁表面具有足够的羟基浓度，甚至在酸性 pH 下也可产生有效的硅烷键合。此外经阳极化的表面是耐酸的，以致可在更适于硅烷溶液的较低 pH 下进行表面处理。

重要的是要指出，当本发明的硅烷溶液用于处理经阳极化的表面时，该阳极化必须在碱性溶液中进行，而不能在酸性溶液中进行。已发现，硅烷不能有效结合到在酸性条件下阳极化的表面上。在碱性溶液中进行阳极化处理的实例见 US 4978432 和 US 5264113。

第二溶液：双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷溶液

如上所述，本发明的第二溶液，即双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷溶液特别可用于处理经阳极化的表面。形成的硅烷层对粉末涂料或 E-涂料有优异的粘附性，也可单独用作优异的耐腐蚀和防水保护层。

当用第二溶液处理经阳极化的表面时，其 pH 优选接近中性，即约 5-约 8，更优选为约 6-约 7。

当用于处理经阳极化的表面时，所用的双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷的用量占溶液的约 0.1-约 5%，更优选为约 0.8-约 2%，最优选为约 1-2%。

第六溶液：含非官能的二甲硅烷基的乙烯基硅烷溶液

本发明的第六溶液是由两种硅烷即乙烯基硅烷和非官能的二甲硅烷基化合物组成。

用于配制本发明的第六溶液的非官能的二甲硅烷基化合物优选是非官能的二甲硅烷基烷基化合物如 1,2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烷。其它优选的非官能的二甲硅烷基化合物包括 1,2-双-(三甲氧基甲硅烷基)乙烷，1,6-双-(三烷氧基甲硅烷基)己烷和 1,2-双-(三乙氧基甲硅烷基)乙烯。

非官能的二甲硅烷基化合物在碱性 pH 下易于快速缩合，所以如上所述，用于封闭未经阳极化的镁表面是不适用的。但是已发现，当按本发明所述使用时，该非官能的二甲硅烷基化合物会使经阳极化的表面产生明显的耐腐蚀性。

在这些非官能的二甲硅烷基化合物中缺少不可水解的部分会妨碍涂布仅用非官能的二甲硅烷基化合物处理后的经阳极化的表面。为克服这一缺点，在配制本发明的第六溶液时也使用乙烯基硅烷。如上面对本发明的第三溶液所述，在乙烯基硅烷中的硅原子上的4个取代基中，至少一个是可水解的部分（优选是烷氧基部分如甲氧基或乙氧基或芳氧基或酰氧基），并且至少一个是乙烯部分。例如，在配制本发明的第六溶液时，乙烯基三甲氧硅烷是理想的硅烷。如上所述，该可水解部分的目的是使硅烷键合到金属表面上，而乙烯基部分的目的是与其后的涂层相互作用。

本发明的第六硅烷溶液对处理经阳极化的表面或用本发明的第一溶液处理过的经阳极化的表面是特别有用的。形成的硅烷层对液体涂料（特别是环氧涂料体系、丙烯酸涂料体系和聚氨酯涂料体系）有优异的粘附性、提供优异的E-涂料的预处理及也可作为经阳极化的表面上的单独的封闭涂层和保护涂层。

当配制本发明的第六溶液时，硅烷的总量优选为约0.1-约30体积%，更优选为约0.5-约20体积%，最优选为约1-约5体积%。也可使用任何比例的硅烷，但优选非官能二甲硅烷基对乙烯基甲硅烷基的摩尔比为约50:50-约10:90，更优选为约20:80-约10:90。重要的是要指出，所述比例指加到溶液中的硅烷的比例，不是在准备好使用时在溶液中的水解的硅烷的比例。

水解优选按上面的描述进行，其中首先组合两种硅烷，然后在酸性水溶液中水解。

水解后，理想的是本发明的第六硅烷溶液由含约25-约75%有机溶剂，更优选是含约40-约60%有机溶剂的水/有机溶液构成。

本发明的第六溶液的pH优选为约4-约7，更优选为约4-约5。

具体的合成实施例

本发明的第一溶液

用蒸馏水将70% HF稀释成20% HF溶液。在该20% HF溶液中加入300ppm Brij®97。该溶液标记为溶液A。

用本发明第一溶液处理后的耐腐蚀性

将两个固体的镁模铸试块在强碱性清洁溶液中清洗，再用过量水漂洗。一个试块在20% HF溶液中浸渍25分钟，而另一试块在溶液A

浴中浸渍 25 分钟。将两试块经空气干燥。

按 ASTM-117 的要求，将试块暴露于 5% 的盐雾中。8 小时后在经溶液 A 处理过的试块上发现腐蚀，而经 HF 溶液处理过的试块，仅 6 小时就发现腐蚀。

用本发明第一溶液处理后的腐蚀表面的耐腐蚀性

将腐蚀过的固体的镁模铸试块浸入含溶液 A 的浴中 25 分钟。该试块再经空气干燥。

按 ASTM-117 的要求，将腐蚀过的试块暴露于 5% 的盐雾中。经 8 小时后，该模铸试块即使有腐蚀也保持其原外观。

本发明的第二溶液

经本发明的第二溶液处理后的耐腐蚀性

将 5ml 冰醋酸加到 50ml 水中。在该酸性溶液中再加入 50ml 双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷。将该硅烷/醋酸溶液搅拌 3 小时以使硅烷水解。3 小时后，将该硅烷/醋酸溶液加到乙醇和异丙醇的比为 4:1 的混合物中以得到 1 升溶液 B1，即本发明的第二溶液。加 1M NaOH 溶液将溶液 B1 的 pH 调节到近 7.5。

在强碱性清洗溶液中清洁固体的镁模铸试块和 AZ91 合金的 Thixomold® 试块，再用过量水漂洗并浸入含溶液 B1 的浴中 2 分钟。该两试块经空气干燥。

按 Fed. Std. No. 141 测试该两试块的电阻。该两试块的电阻为 0.004 欧姆/英寸²。

按 ASTM-117 的要求，将该模铸试块暴露于 5% 盐雾中。48 小时后，该模铸试块保留其原外观。以经铬酸盐转化处理的镁试块作为对比试块，它在同样条件下发生强烈腐蚀。

将 Thixomold® 试块浸入 5% 的氯化钠溶液中，24 小时后仅发现极少的点蚀。经铬酸盐转化处理的 Thixomold® 试块的对比试块在同样条件下发生强烈腐蚀。

用本发明的第二溶液处理后的经阳极化的零件的耐腐蚀性

使用 MIL-M-45202 Type II 中所述的碱性 pH 阳极化步骤阳极化处理两个 AZ91 合金的模铸试块，以得 12 微米层。将两试块之一浸入含溶液 B1 的浴中 2 分钟。该试块再经空气干燥。按 ASTM-117 的要求将两试块暴露于 5% 盐雾中。在未处理过的试块中经 300 小时后发现第一

批腐蚀点。在经溶液 B1 处理过的试块中经 500 小时后发现第一批腐蚀点。

用本发明的第二溶液处理后对粉末涂料的粘附性

将 2.5ml 冰醋酸加到 25ml 水中。在该酸性溶液中再加入 25ml 双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫烷。将该硅烷/醋酸溶液搅拌 3 小时使硅烷水解。3 小时后, 将该硅烷/醋酸溶液中加入到乙醇与异丙醇的比例为 4:1 的混合物中得到 1 升溶液 B2, 即本发明的第二溶液。通过加入 1M NaOH 溶液将溶液 B2 的 pH 调节到 7.5。

在强碱性清洗溶液中清洁由 AZ91 制成的模铸试块, 再用过量水漂洗并浸入含溶液 B2 的浴中 2 分钟。将试块经空气干燥。干燥后, 用环氧-酚粉末涂料体系涂布试块。

按 DIN ISO 2409 的要求测试涂料对用溶液 B2 处理过的试块的粘附性。该零件通过了该试验。以同样的方式涂布仅经清洁、漂洗和干燥步骤的对比试块。涂料在同样试验条件下发生剥离。

经本发明的第二溶液处理后粉末涂料的耐腐蚀性

在强碱性清洗溶液中清洁由 AZ91 制成的模铸试块, 并用过量水漂洗。将第二和第三试块浸入含溶液 B2 的浴中 2 分钟。用空气干燥该两试块。干燥后, 用环氧-酚粉末涂料体系涂布第一(未经处理)和第三(经处理)试块。

该涂料对第一(未处理的)试块的粘附性是如此之差, 以致该试块不能经受进一步试验。

按 ASTM-117 的要求将第二和第三模铸试块暴露于 5% 的盐雾中。48 小时后, 在第二(未涂布)试块上出现腐蚀的第一征兆。

经处理和涂布的第三模铸试块甚至暴露于盐雾中 1000 小时后仍未出现腐蚀的痕迹。

本发明的第一、第三、第四和第五溶液

将 2.5ml 冰醋酸加到 25ml 的乙烯基三甲氧基硅烷中。再向该酸/硅烷溶液中加入 25ml 水。将该硅烷/醋酸溶液搅拌 3 小时以使硅烷水解。3 小时后, 将该硅烷/醋酸溶液中加入到乙醇/异丙醇/水的比例为 4:1:5 的混合物中以得到 1 升的溶液 C1, 即本发明的第三溶液。加 1M 氢氧化钠溶液将溶液 C1 的 pH 调至近 6.5。

以相似的方式制备含 25ml 氨基三甲氧基硅烷的本发明的第四溶液

C2。因为氨基三甲氧基硅烷快速水解，所以在不加酸的情况下稀释到 975ml 的乙醇/异丙醇/水的比例为 4:1:5 的混合物中。

以相似的方式制备含 25ml 脲基三甲氧基硅烷的本发明的第五溶液 C3。因为脲基三甲氧基硅烷快速水解，所以在不加酸的情况下稀释到 975ml 的乙醇/异丙醇/水的比例为 4:1:5 的混合物中。

用本发明的第三、第四、第五溶液处理后的耐腐蚀性

在强碱性清洗溶液中清洁由镁 AM-60 制成的三个模铸试块，并用水漂洗。

将第一试块浸入溶液 C1 中 2 分钟并吹干。将第二试块浸入溶液 C2 中 2 分钟并吹干。将第三试块浸入溶液 C3 中 2 分钟并吹干。

按 ASTM-117 的要求将该三个试块暴露到 5% 盐雾中。24 小时后在第一试块上出现大于 1% 的腐蚀。8 小时后在第二试块上出现至少 1% 的腐蚀。16 小时后在第三试块上出现至少 1% 的腐蚀。

用本发明的第一和第三溶液处理后的耐腐蚀性

在强碱性清洗溶液中清洁由镁 AM-60 制成的三个模铸试块，并用水漂洗。

将第一试块干燥。

将第二和第三试块浸入溶液 A 中 25 分钟，并接着用水漂洗。

将第二试块干燥。

将第三试块浸入溶液 C1 中 2 分钟，然后在 120°C 的炉中固化。

按 ASTM-117 的要求将这三个试块暴露于 5% 的盐雾中。1 小时后在第一试块上出现大于 1% 的腐蚀。8 小时后在第二试块上出现至少 1% 的腐蚀。24 小时后在第三试块上出现至少 1% 的腐蚀。

用本发明的第三溶液处理后对湿涂料的粘附性

在强碱性清洗溶液中清洁由 AM-60 合金制成的模铸试块，用过量水漂洗并浸入含溶液 C1 的浴中 2 分钟。然后用空气干燥该试块。干燥后用聚氨酯涂料体系涂布该试块。

按 DIN ISO 2409 测试涂料对用溶液 C1 处理过后试块的粘附性。该试块通过了该试验。

用本发明的第一和第三溶液处理后的表面残渣

将由 AZ-91 合金制成的模铸试块依次经溶液 A 和溶液 C 处理。用溶液 A 处理后，表面的光谱分析表明下列的表面原子浓度（以百分数

表示)：

S	C	Ca	N	O	F	Na	Mg	Al	Si
1.4	31.1	4.1	1.3	18.9	12.2	1.4	27	2.7	-

用溶液 C 处理后，表面的光谱分析表明下列的表面原子浓度（以百分数表示）：

S	C	Ca	N	O	F	Na	Mg	Al	Si
-	26.0	-	-	44.1	2.6	-	3.9	0.1	23.4

由数据表明，溶液 A 在 AZ-91 试块的表面上产生富-氟的层，溶液 C 在富-氟层上面的表面上留下富-硅烷层。

经溅射清洁（10A/min），17 分钟后在表面上的 Si 原子浓度从 19.64% 下降到 19.31%。在同样的条件下，镁原子浓度从 1.71% 增加到 15.0%，氟原子浓度从 4.86% 增加到 16.99%。要指出的是，在溅射清洁和光谱分析中发现的起始浓度差别归因于在这两种不同分析中所用的清洁程序不同。

用本发明的第一溶液和本发明的含硅烷溶液对镁试块依次处理产生镁：氟化镁：硅烷的“夹层”结构。

本发明的第六溶液

用本发明的第六溶液处理后的耐腐蚀性

将 5ml 冰醋酸加到由 40ml 乙烯基三甲氧基硅烷和 10ml 双-三乙氧基甲硅烷基乙烷组成的混合物中。在该硅烷/酸溶液中加入 50ml 水。将该硅烷/醋酸/水溶液搅拌 6 小时以使硅烷水解。6 小时后，将该硅烷/醋酸溶液加到乙醇/异丙醇/水的比例为 4:1:5 的混合物中得到 1 升溶液 D，即本发明的第六溶液。加 1M NaOH 溶液将溶液 D 的 pH 调节到近 4.5。

使用现有技术已知的 ANOMAG® 碱性 pH 阳极化程序将由镁合金 AM-60 制成的两个模铸试块阳极化处理，得到 12 微米的层。将两试块之一浸入含溶液 D 的浴中 2 分钟。空气干燥该试块。

按 ASTM-117 的要求将该两个试块暴露于 5% 的盐雾中。48 小时后

在未经处理的试块中发现第一批腐蚀点。260 小时后在经溶液 D 处理的试块中发现第一批腐蚀点。

用本发明的第六溶液处理后对湿涂料的粘附性

使用描述于同一发明人的 U. S. 临时专利 60/301147 和共同待决专利申请中的阳极化程序对由镁合金 AM-60 合金制成的模铸试块进行阳极化处理，得到 12 微米的层。将该试块浸入含溶液 D 的浴中 2 分钟。空气干燥该试块。干燥后用聚氨酯涂料体系涂布该试块。

按 DIN ISO 2409 测试该涂料对用溶液 D 处理过的试块的粘附性。该试块通过了该试验。以同样方法对仅经清洁、漂洗和干燥步骤的对比试块进行涂布。在同样测试条件下涂料发生剥离。