



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 163 378 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.11.2002 Patentblatt 2002/47

(21) Anmeldenummer: **00918709.7**

(22) Anmeldetag: **22.03.2000**

(51) Int Cl.7: **C23C 22/68, C23C 22/40**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE00/00872

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/056950 (28.09.2000 Gazette 2000/39)

(54) **CHEMISCH PASSIVIERTER GEGENSTAND AUS MAGNESIUM ODER SEINEN LEGIERUNGEN**
CHEMICALLY PASSIVATED OBJECT MADE OF MAGNESIUM OR ALLOYS THEREOF
ARTICLE EN MAGNESIUM OU SES ALLIAGES CHIMIQUEMENT PASSIVE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **24.03.1999 DE 19913242**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.12.2001 Patentblatt 2001/51

(73) Patentinhaber: **Electro Chemical Engineering
GmbH
6301 Zug (CH)**

(72) Erfinder:
• **KURZE, Peter
D-52385 Nideggen (DE)**
• **KRÜGER, Ulrike
D-50171 Kerpen (DE)**

• **KOHLER, Marco
D-53332 Bornheim (DE)**
• **BANERJEE, Dora
D-50171 Kerpen (DE)**

(74) Vertreter: **Brandenburg, Thomas, Dr.
Brandenburg, Dunkelberg & Franke
Lindenstrasse 1
53773 Hennef (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 839 931 US-A- 5 750 197
US-A- 5 851 597

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no.
13, 30. November 1998 (1998-11-30) & JP 10
219473 A (TAKATANI MATSUFUMI), 18. August
1998 (1998-08-18)**

EP 1 163 378 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Gegenstand aus Magnesium oder seinen Legierungen, der eine durch Passivierung der Oberfläche erzeugte Konversionsschicht aufweist, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Gegenstandes und dessen Verwendung.

[0002] Magnesium und seine Legierungen sind die leichtesten, aber auch unedelsten metallischen Konstruktionswerkstoffe (Normalpotential von Mg : -2,34 Volt) und neigen deshalb sehr stark zu Korrosion. Um dieser nachteiligen Eigenschaft entgegenzuwirken, werden Magnesium und seine Legierungen in wäßrigen Passivierungselektrolyten behandelt. Durch den dabei ablaufenden Redoxvorgang (ohne äußere Stromquelle) bildet sich eine Konversionsschicht, die aus Oxiden des Magnesiumwerkstoffes und oxidischen Reaktionsprodukten, die aus den Bestandteilen des wäßrigen Passivierungselektrolyten herrühren, besteht.

[0003] Unter dem Begriff "Konversionsschicht" wird hier und im folgenden eine Schicht verstanden, die nicht durch Auftrag auf eine Oberfläche, sondern durch chemische Umwandlung (Konversion) der metallischen Oberfläche und verschiedenen Bestandteilen des wäßrigen Passivierungselektrolyten gebildet wird (vgl. H. Simon, M. Thoma "Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe", Carl Hanser Verlag, München (1985) S. 4).

[0004] So ist zum Beispiel die Chromatierung von Gegenständen aus Magnesium oder seinen Legierungen bekannt. Die entsprechenden Verfahren werden insbesondere in den MIL-Spezifikationen M3171 Typ I bis Typ III beschrieben. Dabei werden zur Passivierung Chromsäure oder deren Salze eingesetzt. Auch die Verwendung von Natriumdichromat in Kombination mit Kaliumpermanganat ist beschrieben (Dow Chemical Treatment, No. 22). Die chemische Passivierung mittels Chrom(VI)-haltiger wäßriger Passivierungselektrolyte ist einfach durchzuführen. Diese hat aber den gravierenden Nachteil, daß die chromathaltigen Stoffe, die auch in den gebildeten Konversionsschichten enthalten sind, kanzerogen sind.

Darüber hinaus stellt die Wiederverwertbarkeit chromatierter Gegenstände aus Magnesium oder seinen Legierungen ein erhebliches Problem dar, da diese aufgrund ihres Gehalts an Schwermetallen nur mit erheblichem Aufwand zu sogenannten "High-Purity"-Materialien recycelt werden können.

[0005] Aus Gründen des Umweltschutzes und der Arbeitssicherheit ist es das Bestreben von Herstellern und Arbeitern passivierter Gegenstände aus Magnesium oder seinen Legierungen, einen Ersatz für die herkömmliche Chromatierung unter Verwendung von chromatfreien wäßrigen Passivierungselektrolyten zu finden.

[0006] Als chromatfreie wäßrige Passivierungselektrolyte für die Passivierung von Gegenständen aus Magnesium oder seinen Legierungen sind beispielsweise von der Firma Dow Chemical vertriebene wäßrige Passivierungselektrolyte auf Stannat-Basis bekannt. Es hat sich aber gezeigt, daß die Korrosionsschutzwirkung der dabei erhaltenen Konversionsschicht im Vergleich zu den chromatierten Magnesiumwerkstoffen geringer ist.

[0007] Die US 5 743 971 beschreibt ein Verfahren zur Bildung von Korrosionsschutzüberzügen auf Metallen wie Zn, Ni, Ag, Fe, Cd, Al, Mg und deren Legierungen.

Dabei werden diese Metalle in eine Lösung getaucht, die ein Oxidationsmittel, ein Silikat und mindestens ein Kation aus der Gruppe von Ti, Zr, Ce, Sr, V, W und Mo enthält. Der pH-Wert dieser Lösung liegt insbesondere in einem Bereich zwischen 1,5 und 3,0.

Das Oxidationsmittel ist ausschließlich gewählt aus der Gruppe der Peroxoverbindungen. Kaliumpermanganat wird als Oxidationsmittel nicht erwähnt. Auch ist dieser Entgegenhaltung nicht zu entnehmen, welche tatsächlichen Verbesserungen das dort beschriebene Verfahren für Magnesium oder dessen Legierungen im Vergleich zu herkömmlichen Chromatierungen mit sich bringt.

[0008] Darüber hinaus ist auch das Phosphatieren von Gegenständen aus Magnesium oder seinen Legierungen bekannt (vgl. Dow Chemical Treatment No. 18). Eine Phosphatierung unter gleichzeitiger Verwendung von Kaliumpermanganat ist in D. Hawk, D.L. Albright, "A Phosphate-Permanganate Conversion Coating for Magnesium", Metal Finishing, October 1995, S. 34- 38, beschrieben. Auch hier ist der unter Verwendung dieser wäßrigen Passivierungselektrolyte erhaltene Korrosionsschutz im Vergleich zu einer chromatierten Schicht wesentlich geringer.

Eine weitere Möglichkeit zur chemischen Passivierung wird von CHIBA Institute of Technology, Japan (veröffentlicht im Tagungsmaterial INTERFINISHING 96 World Congress, Birmingham, England, 10. - 12. September 1996, S. 425-432) beschrieben, wonach eine Lösung von Kaliumpermanganat alleine oder in Kombination mit geringen Mengen an Säuren (HNO_3 , H_2SO_4 , HF) in einem wäßrigen Passivierungselektrolyten enthalten ist. Die für die chemische Passivierung erforderliche Temperatur des wäßrigen Passivierungselektrolyten liegt zwischen 40 und 84 °C.

Die auf diese Weise erhältliche Konversionsschicht zeigt eine gute Schutzwirkung, allerdings ist die Stabilität des wäßrigen Passivierungselektrolyten für eine technische Anwendung dieses Verfahrens nicht ausreichend. So fällt nach kurzer Zeit Braunstein (MnO_2) aus, der den wäßrigen Passivierungselektrolyten für die weitere Passivierung von Magnesiumwerkstoffen unbrauchbar macht.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines chemisch passivierten Gegenstands aus Magnesium oder seinen Legierungen, dessen Konversionsschicht durch ein elektrolytisches, stromfreies Verfahren erhältlich ist, das auf einfache Weise anwendbar und auf einen industriellen Maßstab übertragbar ist. Die Korrosionsschutzwirkung einer

solchen Konversionsschicht sollte darüber hinaus nicht schlechter sein, als die der bekannten, chromatierten Gegenstände aus Magnesium oder seinen Legierungen.

[0010] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Gegenstand aus Magnesium oder seinen Legierungen, dessen Oberfläche ganz oder teilweise eine Konversionsschicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die Konversionsschicht MgO, Mn₂O₃ und MnO₂ sowie mindestens ein Oxid aus der Gruppe von Vanadium, Molybdän und Wolfram aufweist.

[0011] Die erfindungsgemäße Konversionsschicht kann erhältlich sein durch Passivierung des Gegenstands mittels eines wäßrigen Passivierungselektrolyten, wobei dieser wäßrige Passivierungselektrolyt Kaliumpermanganat und mindestens ein Alkali- oder Ammoniumsalz eines Anions aus der Gruppe von Vanadat, Molybdat und Wolframat enthält. Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird gleichermaßen gelöst durch ein Verfahren zur Erzeugung einer Konversionsschicht auf einem Gegenstand aus Magnesium oder seinen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand einer Passivierung mittels eines wäßrigen Passivierungselektrolyten unterzogen wird, wobei der wäßrige Passivierungselektrolyt Kaliumpermanganat und mindestens ein Alkali oder Ammoniumsalz eines Anions aus der Gruppe von Vanadat, Molybdat und Wolframat enthält.

[0012] Die erfindungsgemäße Konversionsschicht hat eine goldbraune bis graubraune, irisierende Farbe und enthält MgO, Mn₂O₃, MnO₂ und mindestens ein Oxid aus der Gruppe von Vanadium, Molybdän und Wolfram. Untersuchungen haben gezeigt, daß die Korrosionsschutzwirkung dieser Konversionsschicht nicht geringer ist, als die einer herkömmlichen Chromatschicht.

[0013] Insbesondere vor dem Hintergrund, daß die erfindungsgemäß verwendeten Anionen im Vergleich mit den Chromationen einzeln betrachtet eine geringere Oxidationskraft als Chromationen besitzen, wird deutlich, daß erst durch Kombination der Permanganationen mit den entsprechenden Vanadat-, Molybdat- und/oder Wolframationen ein synergistischer Effekt erzielt wird, der zur Bildung einer korrosionshemmenden Konversionsschicht auf Gegenständen aus Magnesium oder seinen Legierungen führt.

Dies ist von besonderer Bedeutung, da die Kaliumpermanganat enthaltenden wäßrigen Passivierungselektrolyte des Standes der Technik eine solche Oxidationskraft der Elektrolytlösung nur durch eine Senkung des pH-Werts und/oder Temperaturerhöhung erzielen können.

[0014] Eine mögliche Erklärung für diesen synergistischen Effekt kann in der Bildung sehr starker, sogenannter Heteropolysäuren in Form ihrer löslichen Ammonium- oder Alkalisalze liegen.

[0015] Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Tatsache, daß der wäßrige Passivierungselektrolyt auch nach einer längeren Standzeit noch stabil ist, ohne daß hierbei Braunstein in einer Menge ausfällt, die den wäßrigen Passivierungselektrolyten für die Passivierung von Gegenständen aus Magnesium oder seinen Legierungen unbrauchbar machen würde.

Daher ist es bei dem vorliegenden Verfahren in einfacher Weise möglich, nach längerer Anwendungszeit die verbrauchten Chemikalien auf einfache Weise nachzudosieren, ohne daß der wäßrige Passivierungselektrolyt selber ausgetauscht werden muß.

[0016] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist zusätzlich auf der Konversionsschicht eine Polymerschicht aufgebracht, die erhältlich ist durch Polymerisieren und/oder Vernetzen einer Lösung, die mindestens eine Alkoxysilanverbindung enthält.

Auf diese Weise werden die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Konversionsschicht (z.B. Korrosionsbeständigkeit oder Abriebfestigkeit) deutlich erhöht. Die erfindungsgemäße Konversionsschicht wirkt hierbei als Haftgrund.

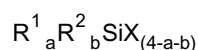
So weist die entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Konversionsschicht Poren mit einer Größe zwischen 200 und 1.000 nm auf.

Durch die Wahl einer Alkoxysilanverbindung als zu polymerisierende und/oder zu vernetzende Verbindung ist gewährleistet, daß die auf der Konversionsschicht befindliche Polymerschicht zum einen infolge einer Chemisorption über Si-O-Bindungen mit der Oberfläche der Konversionsschicht verbunden ist, zum anderen aber auch über eine Chemisorption im Inneren der Poren. Das Eindringen der Alkoxysilanverbindung in die Poren der Konversionsschicht bewirkt eine Vergrößerung der Kontaktfläche und damit der Chemisorption zwischen Konversionsschicht und Polymerschicht.

[0017] Die Bildung der Polymerschicht erfolgt durch an sich bekannte, dem Fachmann geläufige Polymerisationsverfahren (z.B. Lufttrocknung, Erhitzen oder UV-Bestrahlung):

[0018] Die Menge an Alkoxysilanverbindung in der aufzubringenden Lösung kann in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen enthält die Lösung 5 bis 45 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% der Alkoxysilanverbindung. Je nach erforderlicher Viskosität kann die Lösung zusätzlich ein polares Lösungsmittel enthalten, das so zu wählen ist, daß es nicht mit der Alkoxysilanverbindung reagiert (z.B. Ethanol).

[0019] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform entspricht die Alkoxysilanverbindung der allgemeinen Formel



in der

- X eine Alkoxy-, eine Aryloxy- oder eine Acyloxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe der Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy-, Butoxy-, Phenoxy-, Acetoxy- und Propionyloxygruppen;
- R¹ und R², gleich oder verschieden voneinander, ausgewählt sind aus der Gruppe der
 - Amino-, Monoalkylamino- oder Dialkylaminoreste;
 - Alkylreste, insbesondere der Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, s-Butyl-, t-Butyl-, Pentyl-, Hexyl- oder Cyclohexylreste;
 - Alkenylreste, insbesondere der Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Vinyl-, 1-Propenyl-, 2-Propenyl- oder Butenylreste;
 - Alkinylreste, insbesondere der Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Acetylenyl- oder Propargylreste;
 - Arylreste, insbesondere der Arylreste mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Phenyl- oder Naphtenylreste;
 - Epoxyreste, insbesondere der Epoxyreste mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glycidyl-, Glycidylether-, Glycidylester- oder Glycidylalkoxyalkylreste; oder
 - zuvor beschriebenen Gruppe X; und
- a und b, gleich oder verschieden voneinander, den Wert 0, 1, 2 oder 3 darstellen, wobei die Summe von a und b den Wert 3 nicht überschreitet.

[0020] Eine entsprechende Alkoxysilanverbindung kann ein Tetraalkoxysilan, Epoxyalkoxysilan oder Aminoalkoxysilan sein.

Sehr gute Ergebnisse wurden mit Tetraethoxysilan, 3-Glycidylalkoxypropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-trimethoxysilan und 3-(Aminoethylamin)propyl-trimethoxysilan als Alkoxysilanverbindung erhalten.

[0021] Um die Haftung zwischen Konversions- und Polymerschicht noch weiter zu verbessern empfiehlt es sich, der auf die Konversionsschicht aufzubringenden Lösung zusätzlich eine zur Bildung eines Titankomplexes fähige Verbindung zuzusetzen. Der Begriff "zur Bildung eines Titankomplexes fähige Verbindung" bezeichnet Verbindungen, die mit der Alkoxysilanverbindung und der Konversionsschicht über Komplexbindung verbrückte TiO₂-SiO₂-Systeme bilden. Durch die Reaktion zwischen Alkoxysilanverbindung und Titanverbindung wird darüber hinaus eine vernetzte Polymerschicht erhalten.

Eine besonders geeignete Verbindung ist eine Alkoxytitanverbindung, ein Titansäureester oder ein Titanchelate, insbesondere eine Verbindung der Formel Ti(OR)₄, in der R einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, der vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und Butylreste.

Sehr gute Ergebnisse wurden mit Tetraethoxytitanat Ti(OC₂H₅)₄ erzielt.

Das molare Verhältnis zwischen Alkoxysilanverbindung und Titanverbindung ist nicht kritisch und liegt im allgemeinen zwischen 1 und 20.

[0022] Lösungen, die sowohl eine Alkoxysilanverbindung als auch eine zur Bildung eines Titankomplexes fähige Verbindung enthalten, sind beispielsweise in der DE 41 38 218 A1 beschrieben und können von verschiedenen Firmen bezogen werden (z.B. Deltacoll® 80 von der Fa. Dörken).

[0023] Sofern erforderlich, kann die Polymerschicht auch noch eine Farbe aufweisen. In diesem Fall enthält die zu polymerisierende und/oder zu vernetzende Lösung zusätzlich mindestens einen in einem polaren Lösemittel löslichen Farbstoff, insbesondere einen Metallkomplex-Farbstoff. Solch ein Metallkomplex-Farbstoff ist beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Neozapon® von der Fa. BASF, Orasol® von der Fa. Ciba-Geigy, Savinyl® von der Fa. Sandoz oder Lampronol® von der Fa. ICI erhältlich.

Aufgrund der Löslichkeit des Farbstoffs in einem polaren Lösungsmittel wird eine homogene Lösung und damit ein homogener Aufbau der Polymerschicht erreicht. Es findet sich somit keine Anreicherung des Farbstoffs in der Polymerschicht, die als "Sollbruchstelle" zwischen Konversions- und Polymerschicht wirken könnte.

[0024] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Konversionsschicht wird die Passivierung bevorzugterweise in einem pH-Bereich des wäßrigen Passivierungselektrolyten von 7,0 bis 8,0 durchgeführt.

Somit kann auf einen Zusatz von Säuren verzichtet werden. Das bedeutet, daß keine Verringerung des pH-Werts durch Zugabe von Säuren notwendig ist, um die Oxidationskraft der Permanganatanionen zu erhöhen.

[0025] Weiter ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erstmals möglich, eine ausreichende Passivierung bei einer Temperatur des wäßrigen Passivierungselektrolyten von 15 bis 50 °C, insbesondere von 20 bis 30 °C, durchzuführen.

Die Passivierung wird dabei üblicherweise für eine Zeitdauer von 2 bis 10 Minuten durchgeführt.

[0026] Die Konzentration an Kaliumpermanganat im erfindungsgemäßen wäßrigen Passivierungselektrolyten beträgt bevorzugt 1 bis 10 g/l; die des Alkali- oder Ammoniumsalzes der Vanadat-, Molybdat- und/oder Wolframationen vorzugsweise 1 bis 10 g/l. Insbesondere die Obergrenze der Vanadat-, Molybdat- und/oder Wolframationenkonzentration ist nicht kritisch. So ist das erfindungsgemäße Verfahren auch mit einem Elektrolyten durchführbar, der eine gesättigte Lösung dieser Salze, sogar mit ungelösten Bestandteilen, enthält.

[0027] Der synergistische Effekt zwischen Permanganationen und Vanadat-, Molybdat- und/oder Wolframationen wird besonders deutlich, wenn man versucht, einen Gegenstand aus Magnesium nur mit einer wäßrigen Kaliumpermanganatlösung mit einer Konzentration von 1 bis 10 g/l bei gleichen Arbeitsparametern zu passivieren. Denn unter diesen Bedingungen ist es nicht möglich, eine Konversionsschicht mit ausreichender Korrosionsschutzwirkung zu erhalten.

[0028] Bei den erfindungsgemäß passivierten Gegenständen handelt es sich beispielsweise um Teile für die Kraftfahrzeugindustrie, Elektro- und Elektronikindustrie, Maschinenbauindustrie, Luft- und Raumfahrttechnik sowie um Teile von Sportgeräten.

Zu nennen sind insbesondere Teile von Motoren und Getriebegehäusen, Instrumententafeln, Türen und Einzelteile hiervon, Lenkgetriebegehäuse, Radsterne für Motorräder, Drosselklappengehäuse, Aufnahmevorrichtungen für Fräser, Rotoren oder Verdrängergehäuse für Kompressoren, Siegelbacken für Verpackungsmaschinen, Teile für Steckerleisten und elektrische Verbinder, Lampenträger, Lampengehäuse, Rotorgehäuse von Helikoptern, Gehäuse für elektrische Geräte und Teile von Sportbögen.

[0029] Besonders einsetzbare Magnesiumlegierungen sind alle gebräuchlichen Druckguß-, Guß- und Knetlegierungen. Beispiele hierfür sind insbesondere AZ91, AZ81, AZ61, AM60, AM50, AM20, AS41, AS21, AE42, QE22, ZE41, ZK61 und AZ31, AZ60, ZK30, ZK60, WE43 und WE54 (Bezeichnungen nach ASTM).

[0030] Als Vorbehandlung für die erfindungsgemäße chemische Passivierung werden die Gegenstände aus Magnesium oder seinen Legierungen zuvor in an sich bekannter Weise mit Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Flußsäure, Salpetersäure etc. gebeizt.

[0031] Des weiteren ist es möglich, daß zusätzlich auf die Konversionsschicht mit oder ohne zusätzlicher Polymer-schicht ein Lack oder eine Farbe aufgetragen wird.

Als Lacke eignen sich alle handelsüblichen Lacke auf Pulver- oder Epoxybasis sowie Elektrotauchlacke. Bevorzugt sind Pulverlacke auf Basis hochmolekularer Epoxyharze vom Bisphenol-A Typ, ggf. kombiniert mit einem carboxylgruppenhaltigen Polyesterharz, wie sie z.B. unter der Bezeichnung Delta-S-NT-Pulverlack von der Fa. Dörken, Herdecke, erhältlich sind.

[0032] Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

Vergleichsbeispiel 1

[0033] 12 Platten aus der Magnesiumlegierung AZ91HP mit den Abmessungen 50 x 100 x 2 mm werden entsprechend der MIL-Spezifikation M3171 Typ I chromatiert.

Je drei der auf diese Weise passivierten Platten werden im Originalzustand (ohne Versiegelung), sowie mit speziellen Lacküberzügen versiegelt, einem Salznebeltest nach DIN 50021-SS unterzogen.

Als Versiegelung wird eine Silankombination (DELTA-COLL 80 der Fa. Dörken) und/oder ein Epoxid-Polyesterpulverlack (Delta-S-NT-Pulverlack der Fa. Dörken) gemäß den in der Tabelle I angegebenen Bedingungen verwendet.

Die Ergebnisse der Salznebeltests sind in Tabelle I angegeben.

Beispiel 1

[0034] 12 Platten aus der Magnesiumlegierung AZ91HP mit den Abmessungen 50 x 100 x 2 mm werden 30 Sekunden lang in 75 %iger H_3PO_4 gebeizt. Anschließend wird mit entionisiertem Wasser gespült und die Platten bei Raumtemperatur 30 Sekunden lang in 10 %iger NaOH neutralisiert; danach werden die Platten nochmals mit entionisiertem Wasser gespült. Die Platten werden in nassem Zustand 5 Minuten lang bei Raumtemperatur in einen wäßrigen Passivierungselektrolyten getaucht, bestehend aus einer wäßrigen Lösung von 3 g/l $KMnO_4$ und 1 g/l NH_4VO_3 . Nach dem Herausnehmen der Platten aus dem Passivierungsbad wird die grau-braun aussehende Konversionsschicht mit entionisiertem Wasser gespült und danach 30 Minuten lang bei 110 °C getrocknet.

Je drei der auf diese Weise passivierten Platten werden im Originalzustand (ohne Versiegelung), sowie mit speziellen Lacküberzügen versiegelt, einem Salznebeltest nach DIN 50021-SS unterzogen.

Als Versiegelung wird eine Silankombination (DELTA-COLL 80 der Fa. Dörken) und/oder ein Epoxid-Polyesterpulverlack (Delta-S-NT-Pulverlack der Fa. Dörken) gemäß den in der Tabelle I angegebenen Bedingungen verwendet.

Die Ergebnisse der Salznebeltests sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

	Vergleichsbeispiel 1 [h]*	Beispiel 1 [h]*
Passivierung ohne Versiegelung	5 – 10	5 – 10
Passivierung + Silankombination (DELTACOLL 80)	412 – 495	451 – 608
Passivierung + Epoxid Polyesterpulverlack (Delta- Pulverlack) 80 bis 100 µm	505 – 603	528 – 607
Passivierung + Silankombination (DELTACOLL 80) + Epoxid Polyesterpulverlack (Delta- Pulverlack) 80 bis 100 µm	796 – 1038	818 – 1038

*: Der kleinere Wert entspricht der Zeit, bei der die erste der drei Platten einen unzureichenden Korrosionsschutz zeigt; der größere Wert gibt die Zeit an, bei der die letzte der drei Platten einen unzureichenden Korrosionsschutz zeigt.

Vergleichsbeispiel 2

[0035] 6 Platten aus der Magnesiumlegierung AM50HP mit den Abmessungen 50 x 100 x 2 mm werden entsprechend der MIL-Spezifikation M3171 Typ I chromatiert.

Je drei der auf diese Weise passivierten Platten werden im Originalzustand (ohne Versiegelung), sowie mit einer Silankombination (DELTACOLL 80 der Fa. Dörken) versiegelt, einem Salznebeltest nach DIN 50021-SS unterzogen.

Die Ergebnisse der Salznebeltests sind in Tabelle II angegeben.

Beispiel 2

[0036] 6 Platten aus der Magnesiumlegierung AM50HP mit den Abmessungen 50 x 100 x 2 mm werden in 40 %iger HF 60 Sekunden lang bei Raumtemperatur gebeizt. Nach dem Spülen mit entionisiertem Wasser werden die Platten in einen wäßrigen Passivierungselektrolyten, bestehend aus einer wäßrigen Lösung mit 4 g/l KMnO_4 und 1,5 g/l Na_2WO_4 , 10 Minuten lang bei Raumtemperatur eingetaucht. Nach dem Herausnehmen der Platten wird die goldbraun irisierende Konversionsschicht mit entionisiertem Wasser gespült und 60 Minuten lang bei 110 °C getrocknet.

Je drei der auf diese Weise passivierten Platten werden im Originalzustand (ohne Versiegelung), sowie mit einer Silankombination (DELTACOLL 80 der Fa. Dörken) versiegelt, einem Salznebeltest nach DIN 50021-SS unterzogen.

Die Ergebnisse der Salznebeltests sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II

	Vergleichsbeispiel 2 [h]*	Beispiel 2 [h]*
Passivierung ohne Versiegelung	5 – 10	5 – 10
Passivierung + Silankombination (DELTACOLL 80)	483 – 694	552 – 745

*: Der kleinere Wert entspricht der Zeit, bei der die erste der drei Platten einen unzureichenden Korrosionsschutz zeigt; der größere Wert gibt die Zeit an, bei der die letzte der drei Platten einen unzureichenden Korrosionsschutz zeigt.

Vergleichsbeispiel 3

[0037] 6 Platten aus der Magnesiumlegierung AZ91HP mit den Abmessungen 50 x 100 x 2 mm werden entsprechend der MIL-Spezifikation M3171 Typ I chromatiert.

Je drei der auf diese Weise passivierten Platten werden mit einer Silankombination (DELTACOLL 80 der Fa. Dörken) und mit einem Epoxid-Polyesterpulverlack (Delta-S-NT-Pulverlack der Firma Dörken) versiegelt, und anschließend einem Salznebeltest nach DIN 50021-SS unterzogen.

Es wurde die Anzahl der Korrosionspunkte in Abhängigkeit der Zeit ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben.

Beispiel 3

[0038] 6 Platten aus AZ91HP mit den Abmessungen 50 x 100 x 2 mm werden in 75 %iger H_3PO_4 30 Sekunden lang gebeizt. Danach wird mit entionisiertem Wasser gespült und die Platten mit einer 10 %igen wässrigen NaOH 45 Sekunden lang neutralisiert und anschließend nochmals mit entionisiertem Wasser gespült. Die Platten werden dann in nassem Zustand 4 Minuten lang bei Raumtemperatur in einen wässrigen Passivierungselektrolyten getaucht, bestehend aus einer wässrigen Lösung von 3 g/l $KMnO_4$ und 1 g/l $NaVO_3$. Nach dem Herausnehmen der Platten wird die graubraun aussehende Konversionsschicht mit entionisiertem Wasser gespült und anschließend 45 Minuten lang bei 110 °C getrocknet.

Je drei der auf diese Weise passivierten Platten werden mit einer Silankombination (DELTACOLL 80 der Fa. Dörken) und mit einem Epoxid-Polyesterpulverlack (Delta-S-NT-Pulverlack der Firma Dörken) versiegelt, und anschließend einem Salznebeltest nach DIN 50021-SS unterzogen.

Es wurde die Anzahl der Korrosionspunkte in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben.

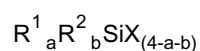
Tabelle III

	Korrosionspunkte nach 100 h	Korrosionspunkte nach 200 h	Korrosionspunkte nach 350 h
Beispiel 3 + Silankombination (DELTACOLL 80)	0	0	1
Vergleichsbeispiel 3 + Silankombination (DELTACOLL 80)	3	4	8
Beispiel 3 + Epoxid Polyesterpulver- lack (Delta-Pulverlack) 80 bis 100 µm	0	0	0
Vergleichsbeispiel 3 + Epoxid Polyesterpulver- lack (Delta-Pulverlack) 80 bis 100 µm	0	0	1

[0039] Die Tabelle III zeigt deutlich einen verbesserten Korrosionsschutz für die erfindungsgemäße Konversionsschicht bei Verwendung einer Silankombination.

Patentansprüche

1. Gegenstand aus Magnesium oder seinen Legierungen, dessen Oberfläche ganz oder teilweise eine Konversionsschicht aufweist, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konversionsschicht MgO, Mn₂O₃ und MnO₂ sowie mindestens ein Oxid aus der Gruppe von Vanadium, Molybdän und Wolfram aufweist.
2. Gegenstand nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konversionsschicht erhältlich ist durch Passivierung des Gegenstands mittels eines wäßrigen Passivierungselektrolyten, wobei dieser wäßrige Passivierungselektrolyt Kaliumpermanganat und mindestens ein Alkali- oder Ammoniumsalz eines Anions aus der Gruppe von Vanadat, Molybdat und Wolframat enthält.
3. Gegenstand nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich auf der Konversionsschicht eine Polymerschicht aufgebracht ist, erhältlich durch Polymerisieren und/oder Vernetzen einer Lösung, die mindestens eine Alkoxysilanverbindung enthält.
4. Gegenstand nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Alkoxysilanverbindung der allgemeinen Formel



entspricht, in der

- X eine Alkoxy-, eine Aryloxy- oder eine Acyloxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt, und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe der Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy-, Butoxy-, Phenoxy-, Acetoxy- und Propionyloxygruppen;
- R¹ und R², gleich oder verschieden voneinander, ausgewählt sind aus der Gruppe der
 - Amino-, Monoalkylamino- oder Dialkylaminoreste;

EP 1 163 378 B1

- Alkylreste, insbesondere der Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, s-Butyl-, t-Butyl-, Pentyl-, Hexyl- oder Cyclohexylreste;
 - Alkenylreste, insbesondere der Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Vinyl-, 1-Propenyl-, 2-Propenyl- oder Butenylreste;
 - Alkinylreste, insbesondere der Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Acetylenyl- oder Propargylreste;
 - Arylreste, insbesondere der Arylreste mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Phenyl- oder Naph-tenylreste;
 - Epoxyreste, insbesondere der Epoxyreste mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glycidyl-, Glycidylether-, Glycidylester- oder Glycidylalkylreste; oder
 - zuvor beschriebenen Gruppe X; und
- a und b, gleich oder verschieden voneinander, den Wert 0, 1, 2 oder 3 darstellen, wobei die Summe von a und b den Wert 3 nicht überschreitet.
5. Gegenstand nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Alkoxysilanverbindung ein Tetraalkoxysilan, Epoxyalkoxysilan oder Aminoalkoxysilan ist.
 6. Gegenstand nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Alkoxysilanverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von Tetraethoxysilan, 3-Glycidylxypropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-trimethoxysilan und 3-(Aminoethylamin)propyl-trimethoxysilan.
 7. Gegenstand nach einem der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Lösung zusätzlich eine zur Bildung eines Titankomplexes fähige Verbindung enthält.
 8. Gegenstand nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zur Bildung eines Titankomplexes fähige Verbindung eine Alkoxytitanverbindung, ein Titansäureester oder ein Titanchelat ist und insbesondere der Formel $Ti(OR)_4$ entspricht, in der R einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, der vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und Butylreste.
 9. Gegenstand nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zur Bildung eines Titankomplexes fähige Verbindung Tetraethoxytitanat $Ti(OC_2H_5)_4$ ist.
 10. Gegenstand nach einem der Ansprüche 3 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Lösung zusätzlich mindestens einen in einem polaren Lösemittel löslichen Farbstoff, insbesondere einen Metallkomplex-Farbstoff, enthält.
 11. Verfahren zur Erzeugung einer Konversionsschicht auf einem Gegenstand aus Magnesium oder seinen Legierungen, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gegenstand einer Passivierung mittels eines wäßrigen Passivierungselektrolyten unterzogen wird, wobei der wäßrige Passivierungselektrolyt Kaliumpermanganat und mindestens ein Alkali- oder Ammoniumsalz eines Anions aus der Gruppe von Vanadat, Molybdat und Wolframat enthält.
 12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Passivierung in einem pH-Bereich des wäßrigen Passivierungselektrolyten von 7,0 bis 8,0 durchgeführt wird.
 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Passivierung bei einer Temperatur des wäßrigen Passivierungselektrolyten von 15 bis 50 °C, insbesondere von 20 bis 30 °C, durchgeführt wird.
 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Passivierung für eine Zeitdauer von 2 bis 10 Minuten durchgeführt wird.
 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration an Kaliumpermanganat in dem wäßrigen Passivierungselektrolyten 1 bis 10 g/l beträgt.
 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration des Alkali- oder Ammoniumsalzes aus der Gruppe von Vanadat, Molybdat und Wolframat in dem wäßrigen Passivierungselektrolyten 1 bis 10 g/l beträgt.
 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** auf die Konversionsschicht ein

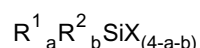
Lack oder eine Farbe aufgetragen ist bzw. wird.

18. Verwendung eines Gegenstandes nach einem der Ansprüche 1 bis 10 sowie eines Gegenstandes erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17 in der Kraftfahrzeugindustrie, Elektro- und Elektronikindustrie, Maschinenbauindustrie, Luft- und Raumfahrt.

Claims

1. Object made of magnesium or alloys thereof, the whole or part of the surface of which has a conversion layer, **characterised in that** the conversion layer contains MgO, Mn₂O₃ and MnO₂ as well as at least one oxide selected from vanadium, molybdenum and tungsten.
2. Object according to claim 1, **characterised in that** the conversion layer is obtainable by passivating the object by means of an aqueous passivating electrolyte, this aqueous passivating electrolyte containing potassium permanganate and at least one alkali metal salt or ammonium salt of an anion selected from vanadate, molybdate and tungstate.
3. Object according to claim 1 or 2, **characterised in that** in addition a polymer layer, obtainable by polymerisation and/or cross-linking of a solution which contains at least one alkoxy silane compound, is applied to the conversion layer.

4. Object according to claim 3, **characterised in that** the alkoxy silane compound corresponds to the general formula



wherein

- X denotes an alkoxy, an aryloxy or an acyloxy group having 1 to 12 carbon atoms, preferably having 1 to 4 carbon atoms, and in particular is selected from the methoxy, ethoxy, n-propoxy, i-propoxy, butoxy, phenoxy, acetoxy and propionyloxy groups;
- R¹ and R², identical to or different from one another, are selected from the
 - amino, monoalkylamino or dialkylamino groups;
 - alkyl groups, in particular the alkyl groups having 1 to 6 carbon atoms, preferably the methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, s-butyl, t-butyl, pentyl, hexyl or cyclohexyl groups;
 - alkenyl groups, in particular the alkenyl groups having 2 to 6 carbon atoms, preferably the vinyl, 1-propenyl, 2-propenyl or butenyl groups;
 - alkinyl groups, in particular the alkenyl groups having 2 to 6 carbon atoms, preferably the acetylenyl or propargyl groups;
 - aryl groups, in particular the aryl groups having 6 to 10 carbon atoms, preferably phenyl or naphthenyl groups;
 - epoxy groups, in particular the epoxy groups having 3 to 16 carbon atoms, preferably the glycidyl, glycidyl ether, glycidyl ester or glycidyl oxyalkyl groups; or
 - the previously described group X; and
- a and b, identical to or different from one another, represent the value 0, 1, 2 or 3, the sum of a and b not exceeding the value 3.

5. Object according to claim 4, **characterised in that** the alkoxy silane compound is a tetraalkoxy silane, epoxyalkoxy silane or aminoalkoxy silane.

6. Object according to claim 5, **characterised in that** the alkoxy silane compound is selected from tetraethoxy silane, 3-glycidyl oxypropyltrimethoxy silane, 3-aminopropyltrimethoxy silane and 3-(aminoethylamine)propyltrimethoxy silane.

7. Object according to one of claims 3 to 6, **characterised in that** the solution contains in addition a compound which

is capable of forming a titanium complex.

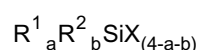
- 5 8. Object according to claim 7, **characterised in that** the compound which is capable of forming a titanium complex is an alkoxytitanium compound, a titanate ester or a titanium chelate and in particular corresponds to the formula $Ti(OR)_4$, wherein R denotes an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, which is preferably selected from the methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl and butyl groups.
- 10 9. Object according to claim 8, **characterised in that** the compound which is capable of forming a titanium complex is tetraethoxytitanate $Ti(OC_2H_5)_4$.
- 15 10. Object according to one of claims 3 to 9, **characterised in that** the solution contains in addition at least one dye which is soluble in a polar solvent, in particular a metal-complex dye.
- 20 11. Process for producing a conversion layer on an object made of magnesium or alloys thereof, **characterised in that** the object is subjected to a passivation by means of an aqueous passivating electrolyte, the aqueous passivating electrolyte containing potassium permanganate and at least one alkali metal salt or ammonium salt of an anion selected from vanadate, molybdate and tungstate.
- 25 12. Process according to claim 11, **characterised in that** the passivation is carried out using an aqueous passivating electrolyte in a pH range of 7.0 to 8.0.
- 30 13. Process according to claim 11 or 12, **characterised in that** the passivation is carried out using an aqueous passivating electrolyte at a temperature of 15 to 50°C, in particular of 20 to 30°C.
- 35 14. Process according to one of claims 11 to 13, **characterised in that** the passivation is carried out for a period of 2 to 10 minutes.
- 40 15. Process according to one of claims 11 to 14, **characterised in that** the concentration of potassium permanganate in the aqueous passivating electrolyte is 1 to 10 g/l.
16. Process according to one of claims 11 to 15, **characterised in that** the concentration of the alkali metal salt or ammonium salt selected from vanadate, molybdate and tungstate in the aqueous passivating electrolyte is 1 to 10 g/l.
17. Process according to one of claims 11 to 16, **characterised in that** a coating or a paint has been or is applied to the conversion layer.
18. Use of an object according to one of claims 1 to 10 and of an object obtainable by a process according to one of claims 11 to 17 in the automobile industry, electrical and electronic industry, engineering industry, aeronautical engineering and space technology.

Revendications

- 45 1. Article en magnésium ou en ses alliages, dont la surface présente totalement ou partiellement une couche de conversion, **caractérisé par le fait que** la couche de conversion présente MgO , Mn_2O_3 et MnO_2 ainsi qu'au moins un oxyde du groupe du vanadium, du molybdène et du tungstène.
- 50 2. Article selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** la couche de conversion est susceptible d'être obtenue par passivation de l'article au moyen d'un électrolyte aqueux de passivation, cet électrolyte aqueux de passivation contenant du permanganate de potassium et au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'un anion choisi dans le groupe du vanadate, du molybdate et du tungstate.
- 55 3. Article selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé par le fait qu'en plus de la couche de conversion**, est appliquée une couche de polymère, susceptible d'être obtenue par polymérisation et/ou réticulation d'une solution qui contient au moins un composé de type alcoxysilane.
4. Article selon la revendication 3, **caractérisé par le fait que** le composé de type alcoxysilane présente la formule

EP 1 163 378 B1

générale :



dans laquelle :

- X représente un groupe alcoxy, aryloxy ou acyloxy ayant 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, et en particulier est choisi dans le groupe constitué par les groupes méthoxy, éthoxy, n-propoxy, i-propoxy, butoxy, phénoxy, acétoxy et propionyloxy ;
- R¹ et R², identiques ou différents l'un de l'autre, sont choisis dans le groupe constitué par :
 - les restes amino, monoalkylamino ou dialkylamino ;
 - les restes alkyle, en particulier les restes alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence les restes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, s-butyle, t-butyle, pentyle, hexyle ou cyclohexyle ;
 - les restes alcényle, en particulier les restes alcényle ayant 2 à 6 atomes de carbone, de préférence les restes vinyle, 1-propényle, 2-propényle ou butényle ;
 - les restes alcynyle, en particulier les restes alcynyle ayant 2 à 6 atomes de carbone, de préférence les restes acétylényle ou propargyle ;
 - les restes aryle, en particulier les restes aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, de préférence les restes phényle ou naphtényle ;
 - les restes époxy, en particulier les restes époxy ayant 3 à 16 atomes de carbone, de préférence les restes glycidyle, glycidyléther, glycidylester ou glycidyloxyalkyle ; ou
 - le groupe X précédemment décrit ; et
- a et b, identiques ou différents de l'autre, représentent la valeur 0, 1, 2 ou 3, la somme de a et b ne dépassant pas la valeur 3.

5. Article selon la revendication 4, **caractérisé par le fait que** le composé de type alcoxysilane est un tétraalcoxysilane, un époxyalcoxysilane ou un aminoalcoxysilane.

6. Article selon la revendication 5, **caractérisé par le fait que** le composé de type alcoxysilane est choisi dans le groupe constitué par le tétraéthoxysilane, le 3-glycidyoxypropyl-triméthoxysilane, le 3-aminopropyltriméthoxysilane et le 3-(aminoéthylamino)propyltriméthoxysilane.

7. Article selon l'une des revendications 3 à 6, **caractérisé par le fait que** la solution contient en outre un composé apte à former un complexe du titane.

8. Article selon la revendication 7, **caractérisé par le fait que** le composé apte à former un complexe du titane est un composé de type alcoxytitane, un ester d'acide titanique ou un chélate de titane, et, en particulier, correspond à la formule Ti(OR)₄, dans laquelle R représente un reste alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, qui est choisi de préférence dans le groupe constitué par les restes méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle et butyle.

9. Article selon la revendication 8, **caractérisé par le fait que** le composé apte à former un complexe du titane est le tétraéthoxytitanate Ti(OC₂H₅)₄.

10. Article selon l'une des revendications 3 à 9, **caractérisé par le fait que** la solution contient en outre au moins un colorant soluble dans un solvant polaire, en particulier un colorant complexe métallique.

11. Procédé d'obtention d'une couche de conversion sur un article en magnésium ou en ses alliages, **caractérisé par le fait que** l'on soumet l'article à une passivation au moyen d'un électrolyte aqueux de passivation, l'électrolyte aqueux de passivation contenant du permanganate de potassium et au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'un anion choisi dans le groupe constitué par le vanadate, le molybdate et le tungstate.

12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé par le fait que** l'on conduit la passivation dans une plage de pH de l'électrolyte aqueux de passivation de 7,0 à 8,0.

13. Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12, **caractérisé par le fait que** l'on conduit la passivation à une

EP 1 163 378 B1

température de l'électrolyte aqueux de passivation de 15 à 50°C, en particulier de 20 à 30°C.

5 14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, **caractérisé par le fait que** l'on conduit la passivation pendant une durée de 2 à 10 minutes.

15. Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, **caractérisé par le fait que** la concentration en permanganate de potassium dans l'électrolyte aqueux de passivation s'élève à 1 à 10 g/litre.

10 16. Procédé selon l'une des revendications 11 à 15, **caractérisé par le fait que** la concentration du sel alcalin ou d'ammonium choisi dans le groupe constitué par le vanadate, le molybdate et le tungstate dans l'électrolyte aqueux de passivation s'élève à 1 à 10 g/litre.

15 17. Procédé selon l'une des revendications 11 à 16, **caractérisé par le fait que**, sur la couche de conversion, est ou a été appliquée une laque ou une matière colorante.

20 18. Utilisation de l'article tel que défini à l'une des revendications 1 à 10 ainsi que d'un article susceptible d'être obtenu par un procédé tel que défini à l'une des revendications 11 à 17 dans l'industrie de l'automobile, l'industrie électrique et électronique, l'industrie de la construction mécanique, l'aéronautique et l'astronautique.

25

30

35

40

45

50

55