

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C25D 11/06
C25D 11/30



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02819523. X

[43] 公开日 2005 年 1 月 12 日

[11] 公开号 CN 1564882A

[22] 申请日 2002. 10. 2 [21] 申请号 02819523. X
[30] 优先权
[32] 2001. 10. 2 [33] US [31] 09/968,023
[32] 2001. 10. 19 [33] US [31] 10/033,554
[32] 2002. 6. 5 [33] US [31] 10/162,965
[86] 国际申请 PCT/US2002/031531 2002. 10. 2
[87] 国际公布 WO2003/029529 英 2003. 4. 10
[85] 进入国家阶段日期 2004. 4. 2
[71] 申请人 亨克尔两合股份公司
地址 德国杜塞尔多夫
[72] 发明人 S · E · 度兰

[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 蔡胜有

权利要求书 4 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 轻金属阳极化处理
[57] 摘要

使用包含复合氟化物或氟氧化物例如氟锆酸盐，氟钛酸盐，和氟硅酸盐的水性电解质，可以对包含轻金属如镁和铝的制品快速阳极化处理以形成防护性表面涂层。 使用脉冲直流电或交流电可以在铝制制品上形成白色涂层。 当要阳极化处理的制品包含镁时，优选使用具有相对较低平均电压的脉冲直流电。

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

1. 在包含轻金属制品表面上形成防护涂层的方法，所述方法包括：

- A) 提供包含水和一种或多种附加成分的阳极化处理溶液，该附加成分是从选自 Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge 和 B 的元素的水溶性和水分散性复合氟化物和氟氧化物中选择的；
- B) 提供与所述阳极化处理溶液接触的阴极；
- C) 将所述含轻金属制品作为阳极放入所述阳极化处理溶液；和
- D) 在阳极和阴极之间经所述阳极化处理溶液通过电流，并持续一段时间以在所述表面上形成所述的防护涂层。

2. 权利要求 1 的方法，其中该含轻金属制品包含镁。

3. 权利要求 1 的方法，其中该含轻金属制品包含铝。

4. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 (D) 过程中所述阳极化处理溶液保持在 5℃ 至 90℃ 的温度。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述含轻金属制品包含镁而且所述电流是具有不超过 200 伏的平均电压的脉冲直流电。

6. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 (D) 过程中产生可见光发光放电。

7. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 (D) 过程中所述防护涂层是以至少每分钟 1 微米厚度的速率形成。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述含轻金属制品包含铝而且所述电流是脉冲直流电或交流电。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述含轻金属制品包含铝而且所述防护涂层的颜色是白色的。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述电流是脉冲直流电。

11. 权利要求 1 的方法，其中使用选自 H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 ,

H_2HfF_6 , H_2SiF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 , H_2GeF_6 , H_3AlF_6 , HBF_4 和它们的盐及混合物的复合氟化物制备该阳极化处理溶液。

12. 权利要求 1 的方法, 其中该阳极化处理溶液另外包含 HF 或它的一种盐。

13. 权利要求 1 的方法, 其中该阳极化处理溶液另外包含一种螯合剂。

14. 权利要求 1 的方法, 其中使用胺, 氨或它们的混合物制备该阳极化处理溶液。

15. 在主要包含铝或镁的金属制品表面上形成防护涂层的方法, 所述方法包括:

- A) 提供阳极化处理溶液, 该溶液包含水和选自 Ti , Zr , Si 以及它们的组合的元素的水溶性复合氟化物和氟氧化物;
- B) 提供与所述阳极化处理溶液接触的阴极;
- C) 将所述金属制品作为阳极放入所述阳极化处理溶液; 和
- D) 在阳极和阴极之间通过平均电压不超过 125 伏的脉冲直流电或交流电并持续一段时间, 以在所述表面上形成所述的防护涂层。

16. 权利要求 15 的方法, 其中使用一种复合氟化物制备该阳极化处理溶液, 该复合氟化物包含一种阴离子, 该阴离子含有至少 4 个氟原子和至少一个选自 Ti , Zr , Si 和它们的组合的原子。

17. 权利要求 15 的方法, 其中使用选自 H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2SiF_6 , 和它们的盐以及混合物制备该阳极化处理溶液。

18. 权利要求 15 的方法, 其中所述复合氟化物以至少 0.1M 的浓度引入该阳极化处理溶液。

19. 权利要求 15 的方法, 其中该阳极化处理溶液另外包含氢氟酸, 一种氢氟酸盐, 或它们的混合物。

20. 权利要求 15 的方法, 其中该阳极化处理溶液另外包含

一种螯合剂。

21. 权利要求 15 的方法，其中该阳极化处理溶液包含至少一种复合氟氧化物，该氟氧化物通过将选自 Ti, Zr, 和 Si 的至少一种元素的至少一种复合氟化物与作为选自 Ti, Zr, Si, Hf, Sn, B, Al 和 Ge 的至少一种元素的氧化物，氢氧化物，碳酸盐或醇盐的至少一种化合物合并来制备。

22. 权利要求 15 的方法，其中该阳极化处理溶液具有约 3 至约 11 的 pH。

23. 在包含铝，镁或其混合物的金属制品表面上形成一防护涂层的方法，所述方法包括：

- A) 提供阳极化处理溶液，通过在水中溶解选自 Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Ge, B 以及它们的组合的元素的水溶性复合氟化物或氟氧化物和一种无机酸或其盐制备该阳极化处理溶液，该无机酸或其盐包含氟，但不包含所述元素 Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Ge 或 B，且所述阳极化处理溶液具有约 3 至约 11 的 pH；
- B) 提供与所述阳极化处理溶液接触的阴极；
- C) 将所述金属制品作为阳极放入所述阳极化处理溶液；和
- D) 在阳极和阴极之间通过平均电压不超过 125 伏的脉冲直流电或交流电并持续一段时间以在所述表面上形成所述的防护涂层。

24. 权利要求 23 的方法，其中使用氨，胺，碱金属氢氧化物或它们的混合物调节该阳极化处理溶液的 pH。

25. 权利要求 23 的方法，其中该无机酸是氢氟酸或它的一种盐。

26. 权利要求 23 的方法，其中该阳极化处理溶液另外包含一种螯合剂。

27. 权利要求 23 的方法，其中另外使用至少一种化合物来制备所述阳极化处理溶液，该化合物是选自 Ti, Zr, Si, Hf,

Sn, B, Al 和 Ge 的至少一种元素的氧化物, 氢氧化物, 碳酸盐或醇盐。

28. 在主要包含铝的金属制品表面上形成白色防护涂层的方法, 所述方法包括:

- A) 提供阳极化处理溶液, 通过在水中合并锆的水溶性复合氟氧化物或其盐以及锆的氧化物, 氢氧化物, 碳酸盐或醇盐已制备所述阳极化处理溶液, 且该阳极化处理溶液具有约 3 至 5 的 pH;
- B) 提供与所述阳极化处理溶液接触的阴极;
- C) 将所述金属制品作为阳极放入所述阳极化处理溶液; 和
- D) 在阳极和阴极之间通过平均电压不超过 125 伏的脉冲直流电或交流电并持续一段时间以在所述表面上形成所述白色防护涂层。

29. 权利要求 28 的方法, 其中使用 H_2ZrF_6 或它的一种盐制备该阳极化处理溶液。

30. 权利要求 28 的方法, 其中使用碱式碳酸锆制备该阳极化处理溶液。

31. 权利要求 28 的方法, 其中使用一种碱调节该阳极化处理溶液的 pH。

32. 权利要求 28 的方法, 其中通过在水中合并约 0.1 至 1 重量百分比的碱式碳酸锆和约 10 至约 16 重量百分比的 H_2ZrF_6 或它的盐制备该阳极化处理溶液, 并且如果需要可添加一种碱将该阳极化处理溶液的 pH 调节至约 3 至约 5 之间。

轻金属阳极化处理

本申请是 2002 年 6 月 5 日提出的申请 Ser.No.10/162,965 的部分继续, 该申请是 2001 年 10 月 19 日提出的申请 Ser.No.10/033,554 的部分继续, 此申请是 2001 年 10 月 2 日提出的申请 Ser. No. 09/968,023 的部分继续。

发明领域

本发明涉及轻金属如镁和铝的阳极化处理以便提供耐腐蚀, 耐热和耐磨损的涂层。本发明对在铝基底上形成白色阳极化涂层特别有用。

发明背景

镁, 铝和它们的合金已经得到多种工业应用。然而, 由于这些轻金属的活性以及它们的腐蚀和环境退化倾向, 有必要对这些金属的暴露表面提供一个足够耐腐蚀和防护的涂层。此外, 这种涂层应该耐磨损从而使该涂层在使用期间保持完整, 其间该金属制品可以经受与其它表面, 颗粒物质和类似物的反复接触。但是认为由轻金属制成的制品的外观是重要的, 施加到其上的防护涂层另外应是均匀和具有装饰性的。耐热性也是轻金属防护涂层非常需要的一种特性。

为了在轻金属上提供一个有效且持久的防护涂层, 将这种金属在多种电解质溶液中进行阳极化处理。虽然铝, 镁和它们的合金的阳极化处理能够形成一个比油漆和上釉更有效的防护涂层, 所得到的镀覆金属仍不能完全满足它们的预定用途。该涂层经常缺少所期望的满足最苛刻工业要求所需的硬度, 光滑, 耐久, 结合, 耐热, 耐腐蚀, 和/或不渗透性程度。此外, 目前已开发的

许多轻金属阳极化处理过程具有严重的缺点,这妨碍了它们的工业应用。例如一些方法要求使用高电压,长阳极化处理时间和/或挥发性,有害物质。

另外,经常希望在轻金属制品提供一个阳极化涂层,该涂层不但保护金属表面不受腐蚀而且提供一个装饰性白色涂层(finish)从而可以避免使用白漆或类似的另外涂层。本领域中几乎没有已知的阳极化处理方法能够在如铝制制品上形成具有高覆盖力的白色装饰性涂层。

因此,对开发用于轻金属阳极化处理的替代方法仍有相当大的需要,该方法没有前述的缺点而且还能提供耐腐蚀,耐热和耐磨损的高质量和满意外观的防护涂层。

发明概述

使用包含复合氟化物(complex fluoride)和/或复合氟氧化物(complex oxyfluoride)的阳极化处理溶液可以对包含轻金属的制品快速阳极化处理以形成防护涂层,该涂层对腐蚀和磨损具有抵抗性。这里所用的术语“溶液”不必意味每种存在的成分必须是完全溶解和/或分散的。该阳极化处理溶液是水性的且包含选自 Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge 和 B 的元素的水溶性和水分散性复合氟化物和氟氧化物的一种或多种成分。

本发明的方法包括提供一种与阳极化处理溶液接触的阴极,将包含轻金属的制品作为阳极放入阳极化处理溶液,并以一定电压对阳极化处理溶液通以电流并持续一段时间以在含轻金属制品表面上形成防护涂层。当该制品由镁组成时,所使用的电流应该是脉冲的。当该制品由铝组成时,优选使用脉冲直流电或交流电。当使用脉冲电流时,平均电压优选不超过 250 伏,更优选地,不超过 200 伏,或者最优选地,不超过 175 伏,这取决于所选择的阳极化处理溶液的组成。当使用脉冲电流时,峰值电压优选不超过 500 伏,更优选不超过 350 伏,最优选不超过 250 伏。

发明详述

除非在权利要求和操作实施例中或者另外直接指出,描述中所有指示材料数量或反应和/或使用条件的数值量均应认为在描述本发明的范围中被术语“大约”修饰。然而通常优选在所述数值限制之内的实施。同样,全部说明书中,除非直接说明与此相反的情况:百分比,“部分”,和比率值是重量比或质量比;作为适合或优选用于与本发明相关的一个给定目的的一组或一类材料的描述,该描述意味着该组或该类中任何两种或更多种的混合物是同样适合或优选的。以化学术语的成分描述指当添加到说明书中任何指定的组合时的成分,或者指当添加其它成分时,在组合物之内通过一种或多种新添加成分和一种或多种已存在于组合物中的成分之间发生化学反应原位产生的成分;以离子形式的成分说明意味着存在足够的相反离子对作为一个整体的组合物和对任何添加至组合物的物质产生电中性;因此任何未明确指定的相反离子在可能的程度上优选自明确指定的以离子形式其它成分之中;另外,除避免对本发明的目的产生不利影响的相反离子之外,这种补偿离子可以是自由选择的;术语“摩尔”指“克摩尔”,而且该术语本身和它的文法变化可以用于任何通过其中存在的所有原子的种类和数量定义的化学物类,而不考虑该物类是否是离子,中性,不稳定,假想的或实际上一种具有充分确定分子的稳定中性物质;应认为术语“溶液”,“可溶的”,“均匀的”以及类似的术语不但包含真正的平衡溶液或均匀性而且还包含悬浮液,该悬浮液经过至少 100 小时,或优选至少 1000 小时的一段时间的观察后不表现视觉上可觉察的相分离趋势,在此期间材料未受到机械干扰而且该材料的温度保持在环境室温下(18 至 25℃)。

对于根据本发明进行阳极化处理的轻金属制品没有具体的限制。优选地,该制品的至少一部分是由一种金属制成,该金属

包含不少于 50%重量比, 更优选不少于 70%重量比的镁或铝。

在对一个轻金属制品进行阳极化处理时, 使用一个温度优选保持在约 5℃ 至约 90℃ 之间的阳极化处理溶液。

该阳极化处理过程包括将轻金属制品的至少一部分浸入阳极化处理溶液中, 该溶液优选容纳于一个电镀槽 (bath), 贮槽 (tank) 或其它这样的容器中。该轻金属制品作为阳极。将一个相对于该轻金属制品作为阴极的第二金属制品也放入该阳极化处理溶液中。可选择地, 将阳极化处理溶液置于一个相对于轻金属制品 (阳极) 作为阴极的容器内。当使用脉冲电流时, 通过电极施加一个平均电压优选不超过 250 伏, 更优选不超过 200 伏, 最优选不超过 175 伏的电压直到在与阳极化处理溶液接触的轻金属制品表面上形成一个所要求的厚度的涂层。当使用某种阳极化处理溶液组成时, 甚至可以在平均电压不超过 125 伏时获得良好的结果。注意到耐腐蚀和耐磨损防护涂层的形成经常与阳极化处理条件相联系, 该条件可有效的在轻金属制品的表面上 (连续或间歇或周期性的) 引发一个可见的发光放电 (有时这里指 “等离子体”, 然而使用这个术语并不意味着存在真正的等离子体)。

当要进行阳极化处理的制品主要包含镁时, 发现脉冲 (pulsed) 或脉冲调制 (pulsing) 电流的使用是必需的。虽然也可以使用交流电 (然而在某些情况下, 使用交流电涂层形成的速率可能较低), 但优选使用直流电。电流的频率是不重要的, 但是典型的范围可以是 10 至 1000 赫兹。在每个连续的电压脉冲之间的 “中断” 时间优选持续约 10% 的电压脉冲长度至 1000% 的电压脉冲长度。在 “中断” 期间, 电压不需要降至零 (也就是电压可以在一个相对较低的基线电压和一个相对较高的上限电压之间循环)。该基线电压因而可以调节至最高外加上限电压 0% 至 99.9% 的电压。低的基线电压 (例如小于最高上限电压的 30%) 趋向有利于产生一个周期性或间歇性的可见发光放电, 然而较高的基线电压 (例如超过最高上限电压的 60%) 趋向产生连续的等

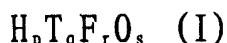
离子阳极化处理（相对于 0.1-0.2 秒的人眼帧刷新速率）。可以使用通过一个频率发生器触发的电子或机械开关对该电流进行脉冲调制。典型地，电流密度将为 100 至 300 安培/ m^2 。也可以使用更复杂的波形，例如一种具有交流分量的直流信号。

当要阳极化处理的制品主要包含铝时，使用如上所述的脉冲电流同样可以提供良好的效果。然而，当使用本发明的阳极化处理溶液对这种含铝制品进行阳极化处理时，使用非脉冲交流电（典型地，以 300 至 800 电压）也典型地引起在该含铝制品上快速形成一个耐腐蚀涂层。当要阳极化处理的制品由一种铸造合金例如 A318 组成时，特别优选使用交流电，因为相比使用脉冲直流电可能产生更快速的成膜。认为交流电循环的阴极部分有助于清除基底表面上的杂质，从而加快阳极化处理镀膜在表面上形成的速率。

不希望受理论限制，认为在随后将详述的复合氟化物和氟氧化物物类的存在下，轻金属的阳极化处理可导致包含金属/准金属的氧化物陶瓷（包括含 O, OH 和/或 F 配体的部分的水解玻璃）或轻金属/非金属化合物的表面膜的形成。认为在根据本发明的阳极化处理期间经常发生的等离子或火花会破坏阴离子物类，引起该物类上的某种配体或取代基被水解或被 O 和/或 OH 取代或者金属-有机键被金属-O 或金属-OH 键取代。这种水解和取代反应造成该物类更小的水溶性或水分散性，从而导致表面涂层的形成。

所用的阳极化处理溶液包含水和选自 Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge 和 B 的一种元素（优选 Ti, Zr 和/或 Si）的复合氟化物或氟氧化物的至少一种。该复合氟化物或氟氧化物应是水溶性或水分散性的而且优选包含一个阴离子，该阴离子包含至少一个氟原子和至少一个选自 Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge 和 B 的一种元素的原子。该复合氟化物或氟氧化物（有时被本领域技术人员称为“氟金属化物（fluorometallates）”）优选具有如下通用经

验公式 (I) 的分子的物质:



其中: p, q, r , 和 s 分别代表一个非负整数; T 代表选自 Ti , Zr , Hf , Si , Sn , Al , Ge 和 B 的一种化学原子符号; r 至少为 1; q 至少为 1; 而且除非 T 代表 B , $(r+s)$ 至少为 6。一个或多个 H 原子可以被合适的阳离子替代例如铵, 金属, 碱土金属或碱金属的阳离子 (例如该复合氟化物可以是以一种盐的形式, 条件是这种盐是水溶性或水分散性的)。

合适的复合氟化物的说明性的例子包括但不限于 H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2SiF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 , H_3AlF_6 , 和 HBF_4 以及它们的盐 (全部以及部分被中和) 和混合物。合适的复合氟化物盐的例子包括 SrSiF_6 , MgSiF_6 , Na_2SiF_6 和 Li_2SiF_6 。

复合氟化物或复合氟氧化物在阳极化处理溶液中的总浓度优选为至少约 0.005M。通常而言, 除任何必然的溶解性限制之外, 没有优选的浓度上限。

为了提高复合氟化物或氟氧化物的溶解性, 特别是在较高 pH 下, 包含一种无机酸 (或它的盐) 可以是较为理想的, 该无机酸包含氟但不包含电解液组合物中的 Ti , Zr , Hf , Si , Sn , Al , Ge 或 B 的任何元素。优选使用氢氟酸或一种氢氟酸盐例如氟化氢铵作为无机酸。认为该无机酸可防止或阻止复合氟化物或氟氧化物的过早聚合或凝聚, 另外该聚合或凝聚 (特别是在复合氟化物具有氟与 T 的原子比率为 6 的情形下) 可能容易受到缓慢自然分解的影响从而形成一种水不溶性氧化物。某些六氟硅酸, 六氟钛酸和六氟锆酸的商业来源是用一种无机酸或其盐提供的, 但是在本发明的某些实施方案中添加更多无机酸或无机盐可以是理想的。也可以在阳极化溶液中包含一种螯合剂, 特别是一种每分子包含两个或更多羧酸基团的螯合剂例如氨三乙酸, 乙二胺四乙酸, N -羟乙基-乙二胺三乙酸, 或二亚乙基-三胺五乙酸或它们的盐。

合适的复合氟氧化合物可以通过化合并至少一种复合氟化物与至少一种化合物来制备, 该化合物是选自 Ti, Zr, Si, Hf, Sn, B, Al 或 Ge 的至少一种元素的氧化物, 氢氧化物, 碳酸盐, 羧酸盐或醇盐。也可以使用这些化合物的盐(例如钛酸盐, 锆酸盐, 硅酸盐)。可以用来制备本发明的阳极化处理溶液的这种类型的合适化合物的例子包括但不限于, 氧化硅, 碱式碳酸锆, 醋酸锆和氢氧化锆。适合用于本发明的复合氟氧化合物的制备如美国专利 No. 5, 281, 282 所述, 这里全部引入作为参考。

用于制备阳极化处理溶液的该化合物的浓度优选至少 0.001, 0.001 或 0.005 摩尔/千克(基于存在于所使用的化合物中的一种或多种元素 Ti, Zr, Si, Hf, Sn, B, Al, 和/或 Ge 的摩尔数计算), 以上按优选递增顺序给出。独立地, 复合氟化物的摩尔/千克浓度与氧化物, 氢氧化物, 碳酸盐或醇盐化合物的摩尔/千克浓度的比值优选至少为 0.05:1, 0.1:1, 1:1, 按优选递增顺序给出。

一般而言, 优选将本发明的这个实施方案中的阳极化处理溶液的 pH 保持在弱酸性至弱碱性范围内(例如一个从约 5 至约 11 的 pH)。例如, 可以使用一种碱例如氨, 胺或碱金属的氢氧化物将阳极化处理溶液的 pH 调节至需要的值。使用脉冲直流电时, 在 125 伏或更低(优选 100 或更低)的平均电压下通常观察到快速涂层形成。

一个特别优选的阳极化处理溶液可以使用如下成分配制, 该阳极化处理溶液用于在铝或铝合金基底上形成一个白色防护涂层:

碱式碳酸锆	0.01 至 1%重量比
H_2ZrF_6	0.1 至 5%重量比
水	余量至 100%

使用氨, 胺或其它碱调节至 3 至 5 范围的 pH

认为碱式碳酸锆和六氟锆酸结合至至少一定程度形成了一

种或多种复合氟阳化物物类。所得到的阳极化处理溶液允许使用脉冲直流电对包含轻金属的制品进行快速阳极化处理,该脉冲直流电具有不超过 100 伏的平均电压。在本发明的这个具体实施方案中,当阳极化处理过程中将阳极化处理溶液保持在一个相对高的温度下时(例如 50 摄氏度至 80 摄氏度)通常可以获得更好的涂层。可选地,可以使用优选具有 300 至 600 伏电压的交流电。该溶液具有可形成白色防护涂层的另外的优点,因而如果需要一个白色的装饰涂层,可省去油漆该阳极化处理表面的要求。根据本发明的这个实施方案产生的阳极化处理涂层在 4 至 8 微米的涂层厚度下典型具有高 L 值、高覆盖力,以及优异的耐腐蚀性。尽本发明人所知,目前没有商业实施的阳极化处理技术能够生产具有这种理想性能组合的涂层。

在根据进行本发明的阳极化处理之前,轻金属制品优选经过一个清洗和/或脱脂的步骤。例如,可以通过暴露于一个碱性清洗剂中对该制品进行化学脱脂,例如 PARCO Cleaner305(Henkel Corporation 的 Henkel Surface Technologies division, Madison Heights, Michigan 的一种产品)的稀溶液。清洗之后,优选用水对该制品进行冲洗。如果需要,清洗之后可以使用酸,例如硫酸,磷酸和/或氢氟酸的稀水溶液进行腐蚀,随后在阳极化处理之前进行另外的冲洗。在本领域中这种阳极化预处理是众所周知的。

阳极化处理之后,可以对在轻金属制品表面上产生的防护涂层进行更进一步的处理例如油漆,封闭(sealing)等。例如,可以将一种原位干燥(dry-in-place)涂层例如硅树脂或 PVDF 的水悬浮液实施至阳极化处理表面,典型地以约 3 至 30 微米的膜厚。

实施例

实施例 1-2

使用表 1 所示的成分配制阳极化处理溶液，同时使用氨水（实施例 1 需要 5.4g 的浓氨水）将溶液的 pH 调节至 8.0。

使用实施例 2 的阳极化处理溶液对 1'' × 4'' 的 AZ91 镁合金样品进行阳极化处理。当以 88 伏（通过 VARIAC 电压控制器控制的峰值电压）7-9 安培施加 60Hz 的交流电时，观察到一个绿色的可见发光放电。阳极化处理 5 分钟之后，形成了一个 0.07 密耳（mil）厚度的涂层。使用脉冲方波直流电时（近似形状，10 微秒导通和 30 微秒中断，最小电压为 0），该放电是周期性而且是白色的。平均电压是 30 伏（平均峰值电压 = 200 伏，具有 300 伏的瞬时峰值）。涂层的形成速率（典型地，2 分钟内 0.2 至 0.4 密耳）比使用 60Hz 交流电时高很多。

表 1

实施例	1	2
H ₂ TiF ₆ , g	80.0	—
H ₂ ZrF ₆ , (20%的水溶液), g	—	175
氟化氢铵, g	7.0	7.0
去离子水, g	780	740
螯合剂 ¹ , g	10.0	—

¹VERSENE 100, Dow Chemical Company 的产品

实施例 3

使用 10g/L 的氟硅酸钠(Na₂SiF₆)配制一种阳极化处理溶液，使用 KOH 将该溶液的 pH 调节至 9.7。使用具有 440 伏最高上限电压（近似平均电压 = 190 伏）的脉冲直流电在该阳极化处理溶液中对一个含镁制品阳极化处理 45 秒钟。导通时间是 10 微秒，中断时间是 10 微秒（“中断”或基线电压为最大上限电压的 50%）。在该含镁制品的表面上形成了一个厚度为 3.6 微米的均匀涂层。在阳极化处理期间，产生的等离子最初为连续的，但是随后变成周期性的。

实施例 4

使用具有 500 伏最高上限电压（近似平均电压 = 75 伏）的脉冲直流电在实施例 3 的阳极化处理溶液中对一个含镁制品进行阳极化处理 45 秒钟。导通时间是 10 微秒，中断时间是 30 微秒（“中断”或基线电压为最高上限电压的 0%）。在含镁制品的表面上形成了一个厚度为 5.6 微米的均匀涂层。在阳极化处理期间，产生的等离子最初为连续的，但是随后变成周期性的。

实施例 5

使用如下成分配制一种阳极化处理溶液：

	重量比成分
碱式碳酸锆	5.24
氟锆酸（20%溶液）	80.24
去离子水	914.5

使用氨将 pH 调节至 3.9。使用具有 450 伏（近似平均电压 = 75 伏）最高上限电压的脉冲直流电在该阳极化处理溶液中对一个含铝制品进行阳极化处理 120 秒钟。其它阳极化处理条件如实施例 4 中所述。在该含铝制品的表面上形成了一个厚度为 6.3 微米的均匀白色涂层。在阳极化处理期间产生了一个周期性至连续性的等离子（人的肉眼正好可见的快速闪光）。

实施例 6

使用 20% H_2ZrF_6 （42.125g/L）和碱式碳酸锆（2.75 g/L）制备一种水性阳极化处理溶液，同时使用氨将 pH 调节至 3.5。使用交流电（460 伏，60Hz）对一个由 6063 铝（一种铸造合金）组成的制品进行阳极化处理 1 分钟。在该制品的表面上形成了一个厚度为 8 至 10 微米的白色含锆涂层。

实施例 7

使用 General Electric SHC5020 硅树脂作为一个原位干燥的涂层对一个其表面具有白色阳极化处理涂层（使用脉冲直流电和一个包含复合氟氧化锆的阳极化处理溶液形成）的铝表面进行封闭。在 5 至 8 微米的膜厚，没有观察到阳极化处理涂层的外观

变化。在一个 3000 小时的盐雾试验期间无腐蚀发生。

实施例 8

使用 ZEFFLE SE310 水性 PVDF 悬浮液 (Daikin Industries Ltd., 日本) 对一个如实施例 7 中所述的铝表面进行封闭。在 14 至 25 微米的膜厚, 没有观察到阳极化处理涂层的外观变化。在一个 3000 小时的盐雾试验期间无腐蚀发生。