



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1997777 B

(45) 授权公告日 2012.08.22

(21) 申请号 200580011526.9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005.02.16

G25D 11/30 (2006.01)

(30) 优先权数据

G25D 11/36 (2006.01)

10/781,973 2004.02.18 US

审查员 童晓晨

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.10.16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/001566 2005.02.16

(87) PCT申请的公布数据

W02005/078165 EN 2005.08.25

(73) 专利权人 坎梅陶尔股份有限公司

地址 德国法兰克福

(72) 发明人 I·奥斯特洛夫斯基

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 范赤

权利要求书 5 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于阳极化金属表面的方法和组合物

(57) 摘要

本发明公开了用阳极化溶液处理金属工件的方法、所述阳极化溶液的组合物和用这种用于阳极化金属表面特别是镁、镁合金、铝和铝合金表面的阳极化溶液制备的涂层。所述组合物是包含水溶性无机氢氧化物、含磷和氧的阴离子、至少一种表面活性剂和基于至少一种碱性已水解硅烷、基于至少一种显示至少一个碱性基团的醇或基于它们的混合物的碱性缓冲液的碱性水溶液。

1. 一种用于以受控微火花方式阳极化镁或镁合金表面的含水组合物,所述组合物包含:

- i. 含有磷和氧的阴离子;
- ii. 至少一种水溶性无机氢氧化物;
- iii. 至少一种非离子表面活性剂;和
- iv. 至少一种具有至少一个碱性基团的醇、至少一种已水解碱性硅烷或它们的混合物,
- v. 其中所述组合物的 pH 大于 7。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述含有磷和氧的阴离子选自含有一个、二个、三个 P 的基团和含有 6 个 P 原子的基团。

3. 权利要求 2 的组合物,其中含有一个、二个、三个 P 的基团为正磷酸根、酸式磷酸根或焦磷酸根,含有 6 个 P 原子的基团为六偏磷酸根。

4. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中所述组合物中含有磷和氧的阴离子浓度作为 PO_4 计算为 0.001-6.0M。

5. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述组合物中含有磷和氧的阴离子浓度作为 PO_4 计算为 0.01-100g/L。

6. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中至少一种水溶性无机氢氧化物包括 NH_4OH 、 $LiOH$ 、 $NaOH$ 、 KOH 或它们的任何混合物。

7. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中至少一种水溶性无机氢氧化物选自 NH_4OH 、 $LiOH$ 、 $NaOH$ 、 KOH 和它们的任何混合物。

8. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述组合物中水溶性无机氢氧化物的浓度为 0.2M-4M。

9. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述组合物中水溶性无机氢氧化物的浓度为 0.01-100g/L。

10. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述非离子型表面活性剂选自乙氧基化烷基醇、乙氧基化-丙氧基化烷基醇、乙氧基化烷基酚、乙氧基化-丙氧基化烷基酚、乙氧基化烷基胺、乙氧基化链烷酸和乙氧基化-丙氧基化链烷酸和包含至少一个聚环氧乙烷嵌段和至少一个聚环氧丙烷嵌段的嵌段共聚物。

11. 权利要求 10 的组合物,其中乙氧基化烷基醇为具有端基闭锁的乙氧基化烷基醇,乙氧基化-丙氧基化烷基醇为具有端基闭锁的乙氧基化-丙氧基化烷基醇,乙氧基化烷基酚为具有端基闭锁的乙氧基化烷基酚,乙氧基化-丙氧基化烷基酚为具有端基闭锁的乙氧基化-丙氧基化烷基酚。

12. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述表面活性剂为具有 3-100 个选自环氧乙烷和环氧丙烷单体基团的单体基团具有高达 300 个碳原子的非离子型表面活性剂,由此长链为一个链、双链、多个链、环氧乙烷单体基团,环氧丙烷单体基团的规则或不规则排列、嵌段共聚物或它们的组合,由此所述链为不含有或含有较大侧基的直链,由此所述表面活性剂任选具有含 6-24 个碳原子的烷基。

13. 权利要求 12 的组合物,其中所述非离子型表面活性剂具有高达 200 个碳原子。

14. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述表面活性剂为选自烷基缩合葡萄糖苷的非离子型表面活性剂,所述烷基缩合葡萄糖苷具有烷基-饱和或不饱和-在每一个链上

具有 4-18 的平均碳原子数,具有至少一个可彼此独立为直链或支链的链,具有平均数目为 1-5 个单元的至少一种葡萄糖苷,由此至少一种葡萄糖苷的单元糖苷键合于烃基。

15. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述表面活性剂为聚氧化烯基醚。

16. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述表面活性剂选自聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚和聚氧乙烯十二烷基醚。

17. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述表面活性剂为聚氧乙烯(10)油基醚。

18. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述组合物中表面活性剂的浓度为 0.005-3g/L。

19. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中至少一种显示至少一个碱性基团的醇选自显示在水溶液中 pH 至少 9 的醇。

20. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中至少一种显示至少一个碱性基团的醇选自显示至少一个酰氨基、至少一个氨基、至少一个亚氨基、至少一个亚氨基、至少一个脲基或它们的任何混合物的碱性化合物。

21. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中至少一种显示至少一个碱性基团的醇为至少一种选自单、二、三链烷醇胺和氨基-甲基丙醇、氨基-乙基丙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇和氨基-丙基丙醇的化合物。

22. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述组合物中显示至少一个碱性基团的醇的浓度为 1ml/l-100ml/l。

23. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述组合物中显示至少一个碱性基团的醇的浓度为 1g/L-100g/L。

24. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述碱性已水解硅烷选自具有至少一个氨基、具有至少一个脲基、具有至少一个亚氨基的硅烷和这些硅烷的混合物。

25. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述碱性已水解硅烷选自:

氨基烷基三烷氧基硅烷,

氨基烷基氨基烷基三烷氧基硅烷,

三氨基官能硅烷,

双-三烷氧基甲硅烷基烷基胺,

(γ -三烷氧基甲硅烷基烷基)二亚烷基三胺,

N-(氨基烷基)-氨基烷基烷基二烷氧基硅烷,

N-苯基-氨基烷基三烷氧基硅烷,

N-烷基-氨基异烷基三烷氧基硅烷,

4-氨基-二烷基烷基三烷氧基硅烷,

4-氨基-二烷基烷基烷基二烷氧基硅烷,

聚氨基烷基烷基二烷氧基硅烷,

脲基烷基三烷氧基硅烷和

它们相应的甲硅烷醇和硅氧烷。

26. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中至少一种已水解碱性硅烷选自相应于具有至少一个氨基、至少一个亚氨基、至少一个脲基的硅烷的硅烷、甲硅烷醇和硅氧烷及这些硅烷、甲硅烷醇和硅氧烷的混合物。

27. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述组合物中已水解碱性硅烷的浓度为 0.1ml/l-50ml/l。

28. 权利要求 1 或 2 中任一项的组合物,其中所述组合物中已水解碱性硅烷的浓度为 0.1g/L-50g/L。

29. 一种处理金属工件表面的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供至少一种金属、至少一种合金或它们混合物的表面,由此所述金属和合金中至少一种是可阳极化的,其用作电极;

b) 使所述金属表面与阳极化溶液接触;

c) 提供至少一个与所述阳极化溶液接触的其他电极;和

d) 以受控微火花方式在所述金属表面和所述其他电极之间通过所述阳极化溶液通入电流,

e) 其中所述阳极化溶液为 pH 大于 7 的水溶液并且包含:

i. 含有磷和氧的阴离子;

ii. 至少一种水溶性无机氢氧化物;

iii. 至少一种表面活性剂;和

iv. 至少一种显示至少一个碱性基团的醇或至少一种碱性已水解硅烷或它们的混合物。

30. 权利要求 29 的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供至少一种金属、至少一种合金或它们混合物的表面,其中所述金属、合金或它们的组合中至少一部分选自镁、镁合金、铝、铝合金、钛、钛合金、铍和铍合金,其用作电极;

b) 使所述表面与阳极化溶液接触;

c) 提供至少一个与所述阳极化溶液接触的其他电极;和

d) 在所述金属表面和所述其他电极之间通过所述阳极化溶液通入电流,

e) 其中所述阳极化溶液为 pH 大于 7 的水溶液并且包含:

i. 含有磷和氧的阴离子;

ii. 至少一种水溶性无机氢氧化物;

iii. 至少一种表面活性剂;和

iv. 至少一种显示至少一个碱性基团的醇或至少一种碱性已水解硅烷或它们的混合物。

31. 权利要求 29 或 30 的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供至少一种金属、至少一种合金或它们混合物的表面,由此所述金属和合金中至少一种是可阳极化的,其用作电极;

b) 用阳极化溶液浸渍所述表面;

c) 提供至少一个与所述阳极化溶液接触的其他电极;和

d) 在所述金属表面和所述其他电极之间通过所述阳极化溶液通入电流,

e) 其中所述阳极化溶液为 pH 大于 7 的水溶液并且包含:

i. 磷酸盐阴离子;

ii. 至少一种水溶性无机氢氧化物;

iii. 至少一种表面活性剂;和

iv. 至少一种显示至少一个碱性基团的醇或至少一种碱性已水解硅烷或它们的混合物。

32. 权利要求 29 或 30 中任一项的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供至少一种金属、至少一种合金或它们混合物的表面,其中所述金属、合金或它们的组合中至少一部分选自镁、镁合金、铝、铝合金、钛、钛合金、铍和铍合金,其用作电极;

b) 用阳极化溶液浸渍所述表面;

c) 提供至少一个与所述阳极化溶液接触的其他电极;和

d) 在所述金属表面和所述其他电极之间通过所述阳极化溶液通入电流,

e) 其中所述阳极化溶液为 pH 大于 7 的水溶液并且包含:

i. 磷酸盐阴离子;

ii. 至少一种水溶性无机氢氧化物;

iii. 至少一种表面活性剂;和

iv. 至少一种具有至少一个氨基的醇或至少一种碱性已水解硅烷或它们的混合物。

33. 权利要求 29 或 30 中任一项的方法,其中所述工件用作直流电的阳极或用作交流电的电极。

34. 权利要求 29 或 30 中任一项的方法,其中在使工件表面与阳极化溶液接触之前用至少一种洗涤剂、用至少一种去氧剂溶液或用至少一种洗涤液和用至少一种去氧剂溶液处理工件表面。

35. 权利要求 29 或 30 中任一项的方法,由此在应用阳极化溶液之前或之后应用至少一种漂洗溶液。

36. 权利要求 29 或 30 中任一项的方法,其中所述电流的平均密度在所述金属表面的整个阳极化方法中少于 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 。

37. 权利要求 29 或 30 中任一项的方法,其中所述电流的平均密度在所述金属表面的整个阳极化方法中少于 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 。

38. 权利要求 29 或 30 中任一项的方法,所述方法另外包括以下步骤:e. 在所述通入电流期间保持所述阳极化溶液的温度为 0°C - 60°C 。

39. 权利要求 29 或 30 中任一项的方法,其中所制备涂层的平均涂层厚度为 $1\text{-}100\ \mu\text{m}$ 。

40. 权利要求 29 或 30 中任一项的方法,其中另外应用至少一种选自由含有至少一种酸的溶液或由碱性溶液制备的涂层、由油漆制备的涂层、由含有至少一种树脂的分散体或溶液制备的涂层、由粉末油漆制备的涂层和由化学镀层金属制备的涂层的涂层。

41. 权利要求 40 的方法,其中所述碱性溶液含有至少一种硅烷。

42. 权利要求 40 的方法,其中所述由化学镀层金属制备的涂层是富镍涂层。

43. 一种通过权利要求 29-42 中任一项的方法制备的阳极化涂层。

44. 权利要求 43 的涂层,所述涂层的组合物包含至少一种金属磷酸盐、金属氧化物和金属氢氧化物,由此所述至少一种金属选自包含在金属表面的金属,并另外包含至少一种聚合物。

45. 权利要求 43 或 44 的涂层,所述涂层的组合物包含至少一种选自磷酸镁、氧化镁和氢氧化镁的镁化合物和另外包含至少一种聚合物。

46. 权利要求 43 或 44 中任一项的涂层,所述涂层的组合物包含磷酸镁、氧化镁、氢氧化

镁和至少一种聚合物。

47. 权利要求 43 或 44 中任一项的涂层,所述涂层的组合物包含磷酸镁、氧化镁、氢氧化镁、至少一种聚合物和至少一种自至少一种硅烷、至少一种甲硅烷醇或至少一种硅氧烷反应的化合物。

48. 权利要求 43 或 44 中任一项的涂层,所述涂层的组合物包含至少 50%重量的至少一种镁化合物。

49. 一种用权利要求 1-28 中任一项的组合物以受控微火花方式制备的阳极化涂层。

50. 一种通过用权利要求 1 的含水组合物的阳极阳极化方法产生的形成于镁或镁合金表面的具有 2-50 μm 厚度的未用另外的涂层密封的阳极化涂层,所述阳极化涂层在按照 ASTM D117 暴露于 5% NaCl 盐雾试验至少 300 小时后在扁平表面上具有少于 1%腐蚀面积的抗腐蚀性。

51. 权利要求 50 的阳极化涂层,所述阳极化涂层在按照 ASTM D117 暴露于 5% NaCl 盐雾试验至少 336 小时后在扁平表面上具有少于 1%腐蚀面积的抗腐蚀性。

用于阳极化金属表面的方法和组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及用于处理可阳极化金属材料（如镁、镁合金、铝和铝合金）表面的阳极化溶液组合物，涉及用阳极化溶液处理金属工件表面的方法以及涉及生成的涂层。

[0002] 发明背景

[0003] 轻金属及其合金（特别是镁和镁合金）的轻质和强度使得成型产品因此高度合乎需要地用于制备例如航空器、陆地交通工具和电子装置的关键部件。镁和镁合金的最显著缺点之一是腐蚀。暴露在腐蚀性或氧化条件下导致镁和镁合金表面相当快速地腐蚀，腐蚀是不美观的并且减少强度。

[0004] 存在许多通过改性工件表面用于改善镁和镁合金工件抗腐蚀性的方法。普遍承认的是镁和镁合金表面最好的抗腐蚀性通过阳极化实现。在阳极化中，金属工件用作电路的阳极。所述电路包括电解质浴，其中所述工件主要通过浸渍接触，很少通过喷涂接触。根据所使用的电流性质、所述电解质浴的浴温和组成，工件表面以各种方法改性。

[0005] 各种水溶液和各种添加剂参见例如：US 4023986（三卤代化合物和 1b、2、3a、4b、5b、6b 和 8 族金属及芳胺）；US 4184926（碱金属硅酸盐和碱金属氢氧化物溶液）；US 4551211（铝酸盐和碱金属氢氧化物及硼 / 硫酸盐 / 酚 / 碘溶液）；US 4620904（碱性硅酸盐和氢氧化物和氟化物溶液）；US 4978432（具有碱性 pH 的硼酸盐 / 磺酸盐、磷酸盐和氟化物 / 氯化物溶液）；US 5264113（具有碱性 pH 的含氟化物水溶液，随后含氢氧化物、氟化物和硅酸盐的碱性溶液）；US 5470664（中性 NH_4F 溶液，随后含氢氧化物、氟化物 / 氟硅酸盐和硅酸盐的碱性溶液）；US 5792335（具有任选含量的铵盐和过氧化物的含有氨和磷酸盐的水溶液）；和 US 6280598（具有任选密封剂的含有各种胺 / 氨和磷酸盐 / 氟化物的水溶液）。

[0006] 尽管阳极化在增加表面的抗腐蚀性和硬度方面是有效的，但是阳极化涂层迄今未达到所期待的所有要求。

[0007] 用阳极化涂层涂布的金属表面通常变得非常粗糙。所述阳极化涂层一般显示在阳极化方法期间由打火花，特别是与断裂或较大火焰联合引起的许多孔。这些孔隙捕获湿气和其它腐蚀诱导剂。暴露在极端条件下时，湿气捕获于孔隙中导致腐蚀。US 5792335 和 US 6280598 中讲授氨或胺用于溶液中明显防止打火花，导致更小的孔隙。然而，在所谓“非火花方法”中构造的涂层仅具有低厚度（通常约 3- 约 5 μm ）和通常具有低的耐磨性。在阳极化溶液中使用高浓度氨使得在工业中没有昂贵的设备几乎不可能应用这种溶液，因为存在强烈的有毒气味以致于必须存在具有气体排出的闭合腔设备。在 US 6280598 中明确指出在阳极化溶液中使用碱金属氢氧化物盐不是优选的。在那里，因为栏 1 和 2 中提及的几种不合乎需要的现象，在阳极化期间火花的出现受到阻止。

[0008] US 2003/000847A1 涉及用包含羟胺、磷酸盐阴离子、非离子型表面活性剂和碱金属氢氧化物的阳极化溶液处理工件的方法。

[0009] US 6409844B2 公开了用于镁表面的转化涂层方法，但不是阳极化方法。

[0010] US 4028205A 教导了用于铝表面在涂漆之前或应用粘合剂之前的预处理方法，但不是富镁表面的阳极化。

[0011] US 5318677A 涉及通过使用包含碱金属和含磷化合物的水浴自封装电子元件的引线除去树脂渗出的方法,由此所述引线为阴极,不是阳极。

[0012] 高度有利的是得到用于处理可阳极化金属表面(如镁、镁合金、铝、铝合金、钛、钛合金、铍或铍合金表面)的方法以得到高抗腐蚀性和耐磨性。那么如果生成的阳极化涂层具有低粗糙度、具有减少数目的大孔隙或具有更小的孔隙会是有利的。此外,优选的是这样的处理是对环境友好的并且不包括(尽可能)氟化物、氨、重金属及其它危险组分。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明涉及用于可阳极化金属表面阳极化的方法和组合物以及生成的阳极化涂层,特别是在镁、镁合金、铝、铝合金、钛、钛合金、铍、铍合金表面及这些类型表面的混合物上的阳极化涂层。以下,术语“镁表面”理解为意指镁金属或含镁合金的表面。所述阳极化溶液组合物是包含含磷和氧的阴离子(如正磷酸盐阴离子)、至少一种表面活性剂、至少一种水溶性无机氢氧化物和至少一种选自包含至少一个碱性基团的醇、至少一种已水解碱性硅烷和它们的混合物的组分的碱性水溶液。

[0015] 本发明处理金属工件表面的方法包括以下步骤:

[0016] a) 提供至少一种金属、至少一种合金或它们混合物的表面,从而所述金属和合金中至少一种是可阳极化的,它用作一个电极;

[0017] b) 使所述金属表面与阳极化溶液接触;

[0018] c) 提供至少一个与所述阳极化溶液接触的其他电极;和

[0019] d) 在所述金属表面与所述其他电极之间通过所述阳极化溶液通入电流;

[0020] e) 其中所述阳极化溶液为 pH 大于 7 的水溶液并且包含:

[0021] i. 含磷和氧的阴离子;

[0022] ii. 至少一种水溶性无机氢氧化物;

[0023] iii. 至少一种表面活性剂;和

[0024] iv. 至少一种显示至少一个碱性基团的醇或至少一种碱性已水解硅烷或它们的混合物。

[0025] 可阳极化意指在至少一部分金属表面上可生成包含至少一种氧化物或至少一种氢氧化物或它们的混合物的阳极化涂层,特别是金属表面的基底金属氧化物或氢氧化物,并且其通过电方法生成。

[0026] 所述工件优选用作直流电的阳极或者作为交流电的电极。如果使用直流电,那么其他电极应为阴极;那么所述工件为阳极,槽或其他电极(例如悬入阳极化溶液中的阴极)用作其他电极作为阴极起作用。使用直流电和作为其他电极的阴极对本发明是优选的。

[0027] 优选地,所述工件表面包括至少一种金属、至少一种合金或它们的混合物的表面,其中金属、合金或它们混合物的至少一部分选自至少部分地用作电极的镁、镁合金、铝、铝合金、钛、钛合金、铍和铍合金。

[0028] 发明详述

[0029] 按照本发明的讲授提供了含水组合物,特别是水溶液,特别用这种组合物用于阳极化镁表面或镁合金表面。所述含水组合物可为溶液或分散体,通常为溶液。这种阳极化组合物优选包含含有磷和氧的阴离子、至少一种表面活性剂、至少一种水溶性无机氢氧化物和至少一种选自包含至少一个碱性基团的醇、至少一种已水解碱性硅烷和它们在水中 pH

大于 7 的混合物的组分。特别有利的是含有磷和氧的阴离子包括磷酸盐阴离子例如正磷酸盐阴离子。优选地,所述至少一种醇包括至少一种具有至少一个氨基的醇。

[0030] 按照本发明的特征,所述含有磷和氧的阴离子优选选自含有一个、二个、三个 P 原子的基团(例如正磷酸盐、酸式磷酸盐或焦磷酸盐)和含有 6 个 P 原子的基团(例如六偏磷酸盐)。

[0031] 按照本发明的特征,所述磷酸盐阴离子优选地自至少一种选自 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 的化合物提供,优选地作为水溶性磷酸盐特别以 0.001-6.0M 加入。

[0032] 所述阳极化溶液中含有磷和氧的阴离子浓度作为 PO_4 计算优选为 0.001-6.0M(摩尔),特别是至少 0.1M、至少 0.3M、至少 0.5M、至少 0.7M、至少 0.9M、至少 1.2M、高达 5.5M、高达 5.2M、高达 4.8M、高达 4.2M、高达 3.8M、高达 3.5M、高达 3.2M、高达 2.8M、高达 2.5M、高达 2M 或高达 1.5M。优选地,所述含有磷和氧的阴离子浓度作为 PO_4 计算为 0.01-100g/L,特别是至少 0.1g/L、至少 0.5g/L、至少 0.8g/L、至少 1.2g/L、至少 2g/L、至少 3g/L、至少 5g/L、至少 8g/L、至少 12g/L、至少 16g/L、至少 20g/L、至少 25g/L、至少 30g/L、至少 40g/L、至少 50g/L、至少 60g/L、至少 70g/L、高达 95g/L、高达 90g/L、高达 85g/L 或高达 80g/L。

[0033] 按照本发明的特征,所加入的至少一种水溶性无机氢氧化物可优选包括 NH_4OH 、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 或它们的任何混合物内容物。所述水溶性无机氢氧化物优选基本上选自 NaOH 和 KOH ,基本上选自 NaOH 、基本上选自 KOH 、仅选自 NaOH 、仅选自 KOH 或选自 NaOH 和 KOH 的混合物。

[0034] 就是说所加入的碱金属氢氧化物最优选为 KOH 或 NaOH 或它们的混合物,浓度为 0.2M-4M,特别是至少 0.3M、至少 0.5M、至少 0.7M、至少 0.9M、至少 1.2M、高达 3.8M、高达 3.5M、高达 3.2M、高达 2.8M、高达 2.5M、高达 2M 或高达 1.5M。所述水溶性无机氢氧化物的浓度优选为 0.01-100g/L,特别是至少 0.1g/L、至少 0.5g/L、至少 0.8g/L、至少 1.2g/L、至少 2g/L、至少 3g/L、至少 5g/L、至少 8g/L、至少 12g/L、至少 16g/L、至少 20g/L、至少 25g/L、至少 30g/L、至少 40g/L、至少 50g/L、至少 60g/L、至少 70g/L、高达 95g/L、高达 90g/L、高达 85g/L、高达 80g/L。如果所用水溶液多于 100g/L,所述溶液可变为更加凝胶样状态。

[0035] 所述至少一种表面活性剂优选选自两性表面活性剂、阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂和阳离子型表面活性剂。阳离子型表面活性剂可以甚至更高的量用于阳极化的阳极-阴极体系。对于阳极体系,所述至少一种表面活性剂优选选自两性表面活性剂、阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂。所述表面活性剂可为低聚化合物或聚合化合物。“表面活性剂”意指可用于洗涤剂的任何有机物质或制剂,它们例如由于其表面活性性能而加入,它们包含一个或多个亲水性和一个或多个疏水性的基团,这样的性质和大小使得它们能够形成微团。

[0036] 所述至少一种非离子型表面活性剂可选自乙氧基化烷基醇、乙氧基化-丙氧基化烷基醇、具有端基闭锁的乙氧基化烷基醇和具有端基闭锁的乙氧基化-丙氧基化烷基醇、乙氧基化烷基酚、乙氧基化-丙氧基化烷基酚、具有端基闭锁的乙氧基化烷基酚和具有端基闭锁的乙氧基化-丙氧基化烷基酚、乙氧基化烷基胺、乙氧基化链烷酸(alkanic acid)和乙氧基化-丙氧基化链烷酸和嵌段共聚物以及包含至少一个聚环氧乙烷嵌段和至少一个聚环氧丙烷嵌段的烷基缩合葡萄糖苷(alkylpolyglucoside)。按照本发明的一个特征,所述表面活性剂可为至少一种具有 3-100 个选自环氧乙烷、环氧丙烷单体基团或它们的混

合物的单体基团,特别是具有高达 300 个碳原子或者高达 200 个碳原子的非离子型表面活性剂,由此所述长链可为一个链、双链、多个链,环氧乙烷单体基团、环氧丙烷单体基团的规则或不规则排列、嵌段共聚物或它们的组合,由此所述链可为不含有或含有较小或较大侧基的直链,由此所述表面活性剂可任选具有含 6-24 个碳原子的烷基,最优选聚氧化烯基醚。

[0037] 按照本发明的另一个特征,所述表面活性剂可为至少一种选自烷基缩合葡萄糖苷的非离子型表面活性剂,所述烷基缩合葡萄糖苷具有烷基(饱和或不饱和)在每一个链上具有 4-18 的平均碳原子数,具有至少一个可彼此独立为直链或支链的链并具有平均数目为 1-5 个单元的至少一种葡萄糖苷,由此至少一种葡萄糖苷的单元可糖苷键合于烷基。

[0038] 优选地,所述表面活性剂为具有 3-100 个选自环氧乙烷单体基团和环氧丙烷单体基团的单体基团,特别是具有高达 300 个碳原子的非离子型表面活性剂,由此所述长链可为一个链、双链、多个链,环氧乙烷单体基团、环氧丙烷单体基团的规则或不规则排列、嵌段共聚物或它们的组合,由此所述链可为不含或含有较大侧基的直链,由此所述表面活性剂可任选具有含 6-24 个碳原子,特别是含 8-20 个碳原子的烷基。更优选地,所述表面活性剂为聚氧化烯基醚,最优选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的聚氧乙烯醚例如聚氧乙烯(10)油基醚(作为 Brij[®] 97 市售)。

[0039] 按照本发明的一个特征,所述表面活性剂可为至少一种阴离子型表面活性剂

[0040] a) 具有烷基(饱和或不饱和)在每一个链上具有 6-24 的平均碳原子数,具有至少一个可彼此独立为直链或支链的链并任选地具有含一个或多个芳族基团的分子的烷基部分和具有每分子至少一个硫酸根基团、每分子至少一个磺酸根基团或每分子至少一个硫酸根基团及至少一个磺酸根基团或者

[0041] b) (醚硫酸盐),其为具有硫酸盐基团的乙氧基化烷基醇、乙氧基化-丙氧基化烷基醇,由此所述烷基醇的烷基(饱和或不饱和)在每一个链上具有 6-24 的平均碳原子数,具有至少一个可彼此独立为直链或支链的链,由此每一个环氧乙烷链可具有平均数为 2-30 的环氧乙烷单元,由此可存在至少一个环氧丙烷链具有平均数为 1-25 的环氧丙烷单元,由此分子的烷基部分可任选地显示一个或多个芳族基团、一个或多个酚基或至少一个芳族基团和至少一个酚基的混合物或者

[0042] c) (醚磷酸盐),其为具有磷酸盐基团的乙氧基化烷基醇、乙氧基化-丙氧基化烷基醇,由此所述烷基醇的烷基(饱和或不饱和)在每一个链上具有 6-24 的平均碳原子数,具有至少一个可彼此独立为直链或支链的链,由此每一个环氧乙烷链可具有平均数为 2-30 的环氧乙烷单元,由此可存在至少一个环氧丙烷链具有平均数为 1-25 的环氧丙烷单元,由此分子的烷基部分可任选地显示一个或多个芳族基团、一个或多个酚基或至少一个芳族基团和至少一个酚基的混合物或者

[0043] d) (磷酸酯),其具有彼此独立的一个或两个烷基(饱和或不饱和),在每一个链上具有 4-18 的平均碳原子数,具有至少一个可彼此独立为直链或支链的链,由此分子的烷基部分可任选地显示一个或多个芳族基团、一个或多个酚基或至少一个芳族基团和至少一个酚基的混合物,由此在每一个分子中存在一个磷酸酯基。

[0044] 按照本发明的另一个特征,所述表面活性剂可为至少一种选自胺氧化物、甜菜碱和蛋白水解产物的两性表面活性剂。

[0045] 更优选地,所述至少一种表面活性剂显示至少一个具有平均碳原子数为至少 8、至少 10 或至少 12,更优选平均碳原子数为至少 14、至少 16 或至少 18,特别在一些情况中平均碳原子数为至少 20、至少 22 或者甚至至少 24 的烷基。此外,优选的是选择显示更多聚合物样性质例如在高浓度下显示高粘度的表面活性剂。

[0046] 按照本发明的特征,所述阳极化溶液中表面活性剂的浓度优选为 0.005-3g/L,特别是至少 0.01g/L、至少 0.05g/L、至少 0.1g/L、至少 0.2g/L、高达 2.5g/L、高达 2g/L、高达 1.5g/L 或高达 1g/L。通常在所述阳极化溶液中不使用多于 1g/L 的表面活性剂,特别是如果需要带有漆层涂布所述阳极化涂层,因为可能存在低油漆粘合的风险。在其它情况中,通常可能使用高达约 10g/L 这样的物质。

[0047] 按照本发明的特征,所述至少一种具有至少一个碱性基团的醇选自显示至少一个酰氨基、至少一个氨基、至少一个亚氨基(imino)、至少一个亚氨基(imido)、至少一个脒基或它们的任何混合物的碱性化合物,优选至少一种选自单-、二-或三-链烷醇胺,更优选选自氨基-甲基丙醇、氨基-乙基丙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇和氨基-丙基丙醇的化合物。所述醇有利地选自较强或非常强碱性醇,优选地在水溶液中显示 pH 至少 10。

[0048] 所述阳极化组合物可包含一定量具有至少一个碱性基团的醇、已水解碱性硅烷或它们的混合物,优选地

[0049] a) 所述醇的浓度为 1ml/l-100ml/l 或者

[0050] b) 所述已水解碱性硅烷的浓度为 1ml/l-50ml/l 或者所述醇和所述已水解碱性硅烷两者以那些浓度存在。所述硅烷可为低聚化合物或聚合化合物。

[0051] 所述阳极化溶液中所述至少一种显示至少一个碱性基团的醇浓度优选为 1ml/l-100ml/l,特别是至少 2ml/l、至少 4ml/l、至少 6ml/l、至少 8ml/l、至少 10ml/l、至少 12ml/l、至少 14ml/l、至少 16ml/l、高达 95ml/l、高达 90ml/l、高达 85ml/l、高达 80ml/l、高达 75ml/l、高达 70ml/l、高达 65ml/l、高达 60ml/l、高达 55ml/l、高达 50ml/l、高达 45ml/l、高达 40ml/l、高达 35ml/l、高达 30ml/l 或高达 25ml/l。所述阳极化溶液中所述显示至少一个碱性基团的醇浓度为 1g/L-100g/L,特别是至少 1.5g/L、至少 2g/L、至少 3g/L、至少 5g/L、至少 8g/L、至少 12g/L、至少 16g/L、高达 95g/L、高达 90g/L、高达 85g/L、高达 80g/L、高达 75g/L、高达 70g/L、高达 65g/L、高达 60g/L、高达 55g/L、高达 50g/L、高达 45g/L、高达 40g/L、高达 35g/L、高达 30g/L 或高达 25g/L。所述阳极化溶液中氨基-甲基丙醇的浓度更优选为 1ml/l-100ml/l。

[0052] 所述已水解碱性硅烷选自相应于具有至少一个氨基、具有至少一个亚氨基或至少一个脒基的硅烷的硅烷、甲硅烷醇、硅氧烷和聚硅氧烷。所述硅烷通常水解为甲硅烷醇并形成硅氧烷或聚硅氧烷或两者,特别在干燥期间。

[0053] 按照本发明的另一个特征,所述已水解碱性硅烷优选选自氨基硅烷,特别是选自具有至少一个氨基、至少一个亚氨基或至少一个脒基或所述至少两个不同基团组合的硅烷。更优选地,所述已水解碱性硅烷选自:

[0054] 氨基烷基三烷氧基硅烷,

[0055] 氨基烷基氨基烷基三烷氧基硅烷,

[0056] 三氨基官能硅烷,

[0057] 双-三烷氧基甲硅烷基烷基胺,

- [0058] (γ -三烷氧基甲硅烷基烷基)二亚烷基三胺,
- [0059] N-(氨基烷基)-氨基烷基烷基二烷氧基硅烷,
- [0060] N-苯基-氨基烷基三烷氧基硅烷,
- [0061] N-烷基-氨基异烷基三烷氧基硅烷,
- [0062] 4-氨基-二烷基烷基三烷氧基硅烷,
- [0063] 4-氨基-二烷基烷基烷基二烷氧基硅烷,
- [0064] 聚氨基烷基烷基二烷氧基硅烷,
- [0065] 脲基烷基三烷氧基硅烷和
- [0066] 它们相应的甲硅烷醇、硅氧烷和聚硅氧烷。
- [0067] 更优选地,所述碱性已水解硅烷选自:
- [0068] 氨基丙基三乙氧基硅烷,
- [0069] 氨基丙基三甲氧基硅烷,
- [0070] 三氨基官能硅烷,
- [0071] 双-三甲氧基甲硅烷基丙基胺,
- [0072] N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,
- [0073] N-苯基-氨基丙基三甲氧基硅烷,
- [0074] N-乙基- γ -氨基异丁基三甲氧基硅烷,
- [0075] 4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷,
- [0076] 4-氨基-3,3-二甲基丁基甲基二甲氧基硅烷,
- [0077] 脲基丙基三乙氧基硅烷,
- [0078] 脲基丙基三甲氧基硅烷以及
- [0079] 它们相应的甲硅烷醇、硅氧烷和聚硅氧烷。
- [0080] 最优选地,所述至少一种碱性已水解硅烷选自通过混合所述必要的组分制备如以上在此描述的本发明阳极化溶液的氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷、脲基丙基三甲氧基硅烷、双-三甲氧基甲硅烷基丙基胺以及它们相应的甲硅烷醇、硅氧烷和聚硅氧烷。
- [0081] 阳极化溶液中所述已水解碱性硅烷(包括它们相应的甲硅烷醇、硅氧烷和聚硅氧烷)的浓度优选为 1ml/l-50ml/l,特别是至少 0.5ml/l、至少 1/l、至少 2ml/l、至少 4ml/l、至少 6ml/l、至少 8ml/l、至少 10ml/l、至少 12ml/l、至少 14ml/l、至少 16ml/l、高达 95ml/l、高达 90ml/l、高达 85ml/l、高达 80ml/l、高达 75ml/l、高达 70ml/l、高达 65ml/l、高达 60ml/l、高达 55ml/l、高达 50ml/l、高达 45ml/l、高达 40ml/l、高达 35ml/l、高达 30ml/l 或高达 25ml/l。阳极化溶液中所述已水解碱性硅烷的浓度优选为 0.1g/L-50g/L,特别是至少 0.5g/L、至少 0.8g/L、至少 1.2g/L、至少 2g/L、至少 3g/L、至少 5g/L、至少 8g/L、至少 12g/L、至少 16g/L、至少 20g/L、高达 45g/L、高达 40g/L、高达 35g/L、高达 30g/L 或高达 25g/L。
- [0082] 然而,通过加入至少一种另外的组分存在许多本发明组合物的可能变体。这样的组分可为:
- [0083] 可加入至少一种表面活性剂例如非离子型、阴离子型或阳离子型表面活性剂。或者可另外加入至少一种低聚物、聚合物或它们的混合物,其每一种可为有机物或无机物,例如基于无定形二氧化硅、无定形硅酸盐、硅烷、硅氧烷、聚硅氧烷、含氟聚合物如 PTFE、钼化

合物、铈化合物、钛化合物、钨化合物、锆化合物、硅氧烷、聚硅氧烷、有机树脂如含有丙烯酸组分的树脂或树脂混合物、导电聚合物或它们的混合物，例如基于聚吡咯的化合物。

[0084] 此外，可加入无机化合物如钼化合物、铈化合物、钛化合物、钨化合物、锆化合物或它们的混合物。然而，更优选的是仅加入小量或者甚至不加任何对环境不利的组分。可以优选的是除在组 i. -iv. 下有意提及的那些以外不加入任何其它组分。另一方面，可存在来自与工件、与设备和管道、与电极的化学反应和来自其他槽的污染物的小量杂质。

[0085] 按照本发明的特征，所述阳极化溶液的 pH 优选为至少 7.5、至少 8.0、至少 8.5、至少 9.0、至少 9.5、至少 10.0、至少 10.5、至少 11.0、至少 11.5 或至少 12.0。所述 pH 在一些情况中可小于 14.0、小于 13.5、小于 13.0 或小于 12.5。但是所述阳极化溶液的 pH 范围可根据金属表面类型而变化。

[0086] 按照本发明的仍然另一个特征，所述阳极化溶液的 pH 优选地大于 9，更优选高于 10，甚至更优选约或高于 11。通常所述 pH 优选通过加入至少一种氢氧化物达到。即所加入的碱金属氢氧化物优选为 KOH 或 NaOH 或它们的混合物，例如浓度为 0.2M-4M。然而，在一些情况中所述方法条件可存在显著差别。

[0087] 然而，在一些情况中所述方法条件可存在显著差别。对于 Al5053 和 Al6061 已经发现所述阳极化溶液所使用的 pH 应优选为 7-9。这个优选范围似乎可适用于所有铝和铝合金表面。而对于镁表面，所述阳极化溶液使用的 pH 应优选为 8-14，更优选 ≥ 9 ，在一些情况中更优选 ≥ 10 。

[0088] 本发明的讲授也提供了处理具有例如镁、镁合金、铝或铝合金表面的工件的方法，将所述表面浸渍在阳极化溶液中，在所述阳极化溶液中提供阴极，使所述表面和所述阴极之间通过所述阳极化溶液通入电流，其中所述阳极化溶液实质上如上所述。

[0089] 通常，当铝表面、镁表面或这些的组合按照本领域已知方法阳极化时出现打火花。所述打火花通常在所述阳极化表面上形成例如高达约 0.5mm 直径的大孔隙，使所述表面变得易于受到腐蚀并且对一些应用是不美观的。相反，当在打火花方式下实施本发明阳极化时，孔隙非常小，一般在所述阳极化涂层的表面上用肉眼见不到。

[0090] 因为所述阳极化方法的电参数取决于许多因素包括溶液的精确组成、所述浴形状及所述工件本身的大小和形状，电流的准确情况对本发明通常不是关键的并且不需要过度的试验由本领域技术人员实施如在此描述的阳极化易于确定。

[0091] 按照本发明的特征，在任何给定的阳极化电势下的电流密度可经选择以致于足以达到受控微火花方式（通常出现在电流密度 $\leq 10\text{A}/\text{dm}^2$ ）。术语“打火花方式”意指在阳极化方法期间在阳极化表面上观察到微等离子体弧，特别是作为小火花，通常类似于氩光的小的蓝色火花，例如每个高达 3mm 长度。一般地，“打火花方式”取决于带电情况，这对本发明意味着结合典型范围的电流密度。术语“受控微火花方式”意指在阳极化涂层中微等离子体弧不提供对抗腐蚀性具有负面影响的显著断裂。

[0092] 如本领域技术人员所知，在阳极化方法期间有必要控制电流的电势。如果电势非常低，例如约 40V，不发生阳极化。相反，高电势导致工件过热。试验确实显示在最小约 50V 下开始有效的阳极化。高于例如约 500V，所述工件的加热是强烈的，有时甚至可能损害工件。待阳极化的金属试样越小，电压可越小。作为准则，已经发现在大多数情况中 70V-300V 的电势适合于本发明方法的阳极化。这些范围对 AC 和 DC 应用是相同的。但是通常，交流

电需要约两倍的阳极化时间。

[0093] 本发明的阳极化方法包括将具有例如镁合金表面的工件浸渍于本发明的阳极化溶液或用另一种方法例如喷涂使具有例如镁合金表面的工件接触本发明的阳极化溶液,使所述表面用作直流电(DC)电路的阳极或者作为交流电(AC)的电极。通过所述电路应用的是DC或AC或脉冲电流。

[0094] 此外,本领域技术人员已知在阳极化方法期间控制电流密度。所述电流密度可在 $0.01\text{A}/\text{dm}^2$ - $180\text{A}/\text{dm}^2$,优选 $0.1\text{A}/\text{dm}^2$ - $50\text{A}/\text{dm}^2$ 变化,更优选为至少 $0.2\text{A}/\text{dm}^2$ 或高达 $30\text{A}/\text{dm}^2$,最优选为至少 $0.3\text{A}/\text{dm}^2$ 或高达 $12\text{A}/\text{dm}^2$ 。 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ - $50\text{A}/\text{dm}^2$ 的范围通常似乎是合适的。这些范围对AC和DC应用是相同的。特别是对于制备光滑表面的方法,特别是对于制备高抗腐蚀性表面的方法或者对于两种方法,非常有利的是使用不多于 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 、不多于 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 或不多于 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度,依情况而定。电流优选具有少于 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 待涂布金属表面的最大电流密度。电流优选具有经所述金属表面的整个阳极化方法计算的少于 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 、少于 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 或少于 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 的平均电流密度(例如如图1所示)。

[0095] 优选地,用于所述阳极化的带电情况通过以下方式采用:电压可升至一定值,然后可保持恒定或几乎恒定水平。但是电流可迅速升至高达最大值,然后可连续减小,特别如产生峰曲线,导致相对低的最终值。这对AC和DC应用可以是相同的。除这种方法以外,存在使用电压变化的其它可能性。

[0096] 在一些工业应用中,电压可起始于0V并且可在所述阳极化方法期间连续增加,电流可优选一直保持恒定水平或几乎恒定水平。这些带电情况或类似的带电情况可成功地用于本发明方法中。用这样的带电情况产生的涂层与用前述带电情况产生的涂层相同或几乎相同。这对AC和DC应用可以是相同的。

[0097] 受控微火花方式的阳极化条件可用不同方法达到。一种易于使用的方法是增加电压并且基本上使电流与它成比例,直到电流最大值和电压最大值,然后保持电压例如基本上恒定,而电流可下降。这个电流下降曲线应优选连续下降,在例如少于30分钟的阳极化时间内没有较大或甚至没有任何小峰和没有达到0。这可发生于交流电、直流电或具有任何脉冲的电流。对于小的阳极化槽,电压可优选为100-260V,更优选125-230V,更多优选150-200V。特别对于这样的小阳极化槽,电流最大值可优选为2,0-6,0A,更优选2,5-5,5A,更多优选3,0-5,0A,特别是3,5-4,5A。将出现微火花,但是基本上无火焰和基本上无涂层断裂,除非在金属表面存在不均匀性或杂质。在例如10分钟的阳极化时间内,产生例如15-20 μm 厚度的阳极化涂层。在例如8或30分钟的阳极化时间内,产生例如40-50 μm 厚度的阳极化涂层,特别取决于待阳极化表面的合金类型。对于更长使用的阳极化方法,所述涂层厚度可达到多于100 μm 。优选地,所述涂层可具有1-100 μm 的厚度。通常,产生的阳极化涂层可显示厚度为3-60 μm ,优选4-40 μm ,更优选5-30 μm ,最优选6-24 μm 。所述受控微火花方式的阳极化时间可优选为5-40分钟,更优选7-32分钟,更多优选10-25分钟,在许多情况中12-20分钟。所述微火花通常伴随非常低的噪声。图1描述了使用受控微火花方式的方法。这些图没有显示可能的变体。

[0098] 如果阳极化条件太低或者如果化学条件不足,例如通过使用 NH_4OH 替代 KOH ,将不能达到受控微火花方式,通常不存在打火花,因为除了用非常高的电压,用不充足的化学条件难以达到打火花方式。那么,在自0电压和0电流的起点已经1-2分钟的时间内所述电

流将通常达到其 1, 0-2, 0A 的最大值。一般地, 所述电流峰非常细长, 所述电流非常急剧下降, 通常在平均 2-3 分钟后以 0 电流结束。没有或者仅有非常薄的阳极化涂层, 其在这个短时间内已经部分达到 2-3 μm 的涂层厚度并且之后不再增加。图 2 表示电流变化。

[0099] 如果阳极化条件太强烈, 将不能达到受控微火花方式, 因为将存在火焰而不是微火花 (图 3-a)), 产生许多光和经常伴随强烈噪声或者将存在涂层断裂 (图 3-b)) 或者两种效果。那么, 所述电流将通常在自 0 电压和 0 电流的起点几分钟的时间内达到其 5, 0-20, 0A 的最大值。但是电流峰宽得多。一般地, 对于受控微火花方式的条件, 所述电流在早期非常大的峰之后保持较高水平。当存在火焰或涂层断裂或者甚至同时存在两者时, 那么将存在许多微小或者甚至一个或一些非常大的宽峰, 表明带电情况不稳定。将出现许多大孔隙和斑点或区域, 其中至少部分阳极化涂层损坏或分解。甚至可出现稳定燃烧的火焰。多孔涂层可达到 40-120 μm 的厚度。它通常具有不良粘合力。图 3 显示可能的电流发展。图 3-a) 表示其中在小或大部分的金属表面上可能出现稳定燃烧的较大局部火焰或区域火焰的方法。图 3-b) 表征其中可能首先出现涂层大的局部断裂随后出现许多小断裂的方法。

[0100] 按照本发明, 特别是按照受控微火花方式制备的阳极化涂层的平均涂层厚度可为 2-50 μm , 优选 5-40 μm , 特别优选 8-25 μm 。

[0101] 按照本发明的一个特征, 所述阳极化溶液的温度维持 (例如通过冷却) 为 0 $^{\circ}\text{C}$ -70 $^{\circ}\text{C}$, 优选 5 $^{\circ}\text{C}$ -60 $^{\circ}\text{C}$, 更优选 10 $^{\circ}\text{C}$ -50 $^{\circ}\text{C}$, 更多优选 20 $^{\circ}\text{C}$ -40 $^{\circ}\text{C}$ 。特别优选温度为 12 $^{\circ}\text{C}$ -48 $^{\circ}\text{C}$, 更优选温度为 15 $^{\circ}\text{C}$ -45 $^{\circ}\text{C}$ 。实际上可优选在室温下开始阳极化。在阳极化期间, 温度一般连续升高以致于可优选开始任何冷却, 例如通过冷却循环进入换热器的阳极化溶液、通过向槽中引入换热器或通过例如用冷却水冷却槽。

[0102] 镁合金包括但不限于 AM50A、AM60、AS41、AZ31、AZ31B、AZ61、AZ63、AZ80、AZ81、AZ91、AZ91D、AZ92、HK31、HZ32、EZ33、M1、QE22、ZE41、ZH62、ZK40、ZK51、ZK60 和 ZK61。然而, 本发明的方法和组合物可单独或同时用于除镁和含镁合金以外的其它金属和合金。除镁表面以外的优选金属表面为铝、铝合金、铍、铍合金、钛和钛合金。特别优选的是铝合金 Al 2024、Al5051、Al5053、Al6061 和 Al7075。

[0103] 在使工件表面与阳极化溶液接触之前可用至少一种洗涤液、用至少一种去氧剂溶液或用至少一种洗涤液和用至少一种去氧剂溶液处理所述工件表面。在中间, 可用水特别是用非常纯水质漂洗至少一次。

[0104] 在产生所述阳极化涂层后可用至少一种另外应用的涂层处理所述工件表面, 所述涂层选自含有至少一种酸的溶液或由含有例如至少一种硅烷的碱性溶液制备的涂层、由油漆制备的涂层、由含有至少一种树脂的分散体或溶液制备的涂层、由粉末油漆制备的涂层和由化学镀层金属制备的涂层如富镍涂层。

[0105] 优选地, 使用处理至少在一部分金属表面上具有可阳极化材料的金属工件表面的方法, 由此所述方法包括以下步骤:

[0106] a) 提供至少一种金属、至少一种合金或它们的任何组合的表面, 由此所述金属和合金中至少一种是可阳极化的, 它用作阳极;

[0107] b) 使所述金属表面与阳极化溶液接触;

[0108] c) 提供至少一个与所述阳极化溶液接触的其他电极; 和

[0109] d) 在所述金属表面和所述其他电极之间通过所述阳极化溶液通入作为交流电、直

流电或以任何方式的脉冲电流的电流，

[0110] e) 在所述阳极化的最初阶段在所述金属表面上产生含有至少一种非导电聚合物的层，

[0111] f) 其中所述金属表面上含有非导电聚合物的层在引发微等离子体弧形成中提供主要作用，

[0112] g) 其中所述含有非导电聚合物的层转变为凝胶层，其中凝胶胶团按照电磁场取向，

[0113] h) 其中所述微等离子体弧在阳极化期间产生，

[0114] i) 其中基本上不存在涂层断裂或者其中基本上不形成大孔隙，除了其中所述金属表面中的杂质或不均匀性引起断裂或形成大孔隙或两者的情况中，

[0115] j) 其中所述凝胶胶团至少部分地保持彼此相隔一定距离，

[0116] k) 其中在至少一些胶团之间存在与所述金属表面大约成直角的通道或空隙，

[0117] l) 其中这些通道或空隙在阳极化期间至少部分地防止闭合，和

[0118] m) 其中所述阳极化层在阳极化期间通过分解所述凝胶层和通过氧化金属表面部分而产生。

[0119] 一般地，所述微等离子体弧作为受控微火花方式提供。

[0120] 本发明阳极化溶液的独特组成使得能够产生优良的阳极化涂层，甚至在打火花情况下。按照本发明人遵循并补充的阳极化方法的等离子体氧化理论 (Plasma Oxidation Theory)，任何阳极化方法可具有凝胶形成阶段。孔隙大小取决于多种参数，例如涂层厚度、电解质 (= 阳极化溶液) 的温度及具体电参数 (= 带电方式)。

[0121] 优选地，所述金属表面显示镁内容物，其可为至少一种含镁合金或至少一种镁合金或镁或这些的组合。所述含有非导电聚合物的层可包含至少一种有机聚合物或至少一种聚磷酸酯或至少一种含硅聚合物或至少一种这些化合物的其它衍生物或这些聚合物的混合物，由此所述至少一种含硅聚合物选自硅烷、甲硅烷醇、硅氧烷、聚硅氧烷、无定形硅酸盐、“液体玻璃”如水玻璃 (其可基于至少一种碱金属氢氧化物和氧化硅、氢氧化硅 (silicon hydroxide)、硅酸盐或这些的任何混合物)、基于氧化硅或氢氧化硅或两者的聚合物或这些化合物的至少一种 (其它) 衍生物。所述非导电聚合物可为任何非导电低聚化合物或聚合化合物。因此，其聚合度可通常非常低或中等。所述阳极化期间存在的聚磷酸酯以及任何其它聚合物可至少部分地在阳极化溶液中形成。含有聚合物的层特别通过在金属表面上吸收产生。

[0122] 所述阳极化通过控制打火花为微火花实施，其中优选地不存在涂层断裂或者优选地不产生大孔隙，除所述例外情况之外。用词“控制”主要指控制带电情况和控制形成阳极化涂层。术语“涂层断裂”意指其中所述金属表面已经至少部分地涂布和其中所述阳极化引起至少部分破坏的位置或区域。

[0123] 在阳极化期间产生等离子体弧和含有凝胶胶团的凝胶层。当应用电流时和当存在电场时存在所述凝胶胶团。醇和甲硅烷醇吸附于凝胶颗粒上并稳定所述凝胶的能力自溶胶-凝胶法理论已知，但在阳极化技术中是未知的。凝胶稳定方法有助于防止大的火花并使得能够产生仅具有小孔隙或主要具有小孔隙的致密阳极化涂层。为了稳定所述凝胶胶团，可使用一定大小的分子：例如至少一种醇如戊醇、辛醇和癸醇，至少一种硅化合物如甲

硅烷醇、硅氧烷和聚硅氧烷以及这些的任何混合物。所述凝胶胶团可至少部分地保持彼此相隔一定距离,例如通过加入至少一种稳定剂如至少一种醇、至少一种表面活性剂、它们的衍生物或这些的任何混合物。这种稳定剂可吸收到所述胶团上并且可助于保持所述胶团彼此相隔一定距离。特别是至少一种稳定剂在阳极化期间有助于防止至少部分地在所述胶团之间的通道闭合。此外,磁场也许可参与产生取向胶团或保持它们开放的作用。

[0124] 所述微火花的热能可用于在金属表面上形成和产生氧化物层。所述打火花的能量和火花可导致通常在阳极化期间形成的氢氧化物分解,所述氢氧化物反应为比氢氧化物具有更好的抗腐蚀性和耐磨性的氧化物。通过微火花,阳极化层可具有 800-2400°C 的温度,这可至少部分地引起凝胶层分解或金属表面部分氧化或两者。这种氧化物层不是常见陶瓷材料型涂层,因为涂层表面温度不够高以在整个阳极化涂层上烧结氧化物。在许多情况中可能不存在氧化物烧结,而在其它情况中可能存在烧结位置或烧结区域或其它形式的开始烧结。这种阳极化涂层可包含选自氧化物、氢氧化物和磷酸盐的相混合物,由此所述磷酸盐通常为至少一种正磷酸盐。对于约 4A/dm² 的电流密度,实际上通常不存在这种混合物的烧结。而在 10A/dm² 下,通常存在某些可见的开始烧结或更强烈的烧结。对于本发明方法,可使用优选为 0.01A/dm² 至 ≤ 12A/dm² 的电流密度。

[0125] 惊人的是即使不加入任何硅化合物,在铝和铝合金上以及在镁和镁合金上可达到受控微火花方式。

[0126] 优选地,通过选择合适的化合物、这样化合物的含量和相应的组合物用化学方法控制所述打火花。涂层应优选地用微火花方法产生,其中在金属工件表面上涂层凝胶的胶团基本上保持彼此相隔一定距离。这样的方法通过加入可吸收于涂层凝胶胶团上并有助于在金属工件表面上保持胶团彼此相隔一定距离的稳定化合物得到改进,因为它们防止闭合所述胶团之间的通道和空隙。化合物如醇或硅烷可为用于这种方法的稳定剂。

[0127] 组合物对阳极化条件的影响:本发明阳极化组合物是碱性的,优选具有大于 7 的 pH。尽管许多碱可用于确保所述阳极化溶液的 pH 具有要求的值,优选使用具有 NaOH 或 KOH 内容物或 NaOH 和 KOH 内容物的阳极化溶液。在这两种氢氧化物中,KOH 是更优选的。实验已经显示钠和钾离子结合到本发明阳极化涂层中。尽管不希望受到任何一种理论束缚,确信在本发明阳极化溶液中存在钠和钾离子有助于含有非导电聚合物层的特别性能和明显有助于引发微火花。已经发现含有钾离子的阳极化溶液由于较小的火花产生明显更好的阳极化涂层。已经发现通过使用至少一部分 KOH、NaOH 或它们的混合物,比用其它的氢氧化物更易于达到微火花方式。此外,已经发现微火花方式已经能够用约 50V 的电压或在至少 90V 或至少 120V 的其它条件下达到,而加入 NH₄OH 可引起约 500V 电压。因此本发明方法使用的电压优选为 100-300V,更优选高达 250V,更多优选高达 200V。特别是 100-250V,优选高达 200V 的电压是特别优选的,因为不存在由于高电压和相应的保护要求所必需的特殊设备和因为甚至所述方法的成本显著减少。但是这些最小电压更多取决于金属表面的情况和大小和所使用阳极化组合物导电性。为了达到这些结果,进一步优选的是具有最小 0.2M 的碱金属氢氧化物。实验中已经观察到假定达到要求的 pH,大于 4M 的碱金属氢氧化物浓度可能是不合乎需要的,因为溶液的导电性可减小至其中观察到工件过热的情况。

[0128] 在伯醇中戊醇可具有最佳的稳定能力。氨基-甲基丙醇中的氨基另外提供高碱性缓冲液特性。这种性质对本发明阳极化组合物的组成也可以是重要的。然而,本领域专家

已知也可使用至少一种(其它)伯醇或任何其它醇如任何仲醇或如任何叔醇或至少两种醇的任何混合物。例如,这种其它化合物可为具有至少一个氨基、亚氨基、酰氨基或亚氨基或它们的混合物的醇,可用于本发明阳极化溶液中,特别是氨基-烷基醇、亚氨基-烷基醇、酰氨基-烷基醇亚氨基-烷基醇及这类醇的任何混合物。

[0129] 此外,通过在阳极化组合物中存在已水解碱性硅烷在阳极化涂层中包含含硅化合物改善耐磨性。

[0130] 另外,在阳极化涂层的孔隙中吸收的表面活性剂显示封闭剂的性能并改善抗腐蚀性。

[0131] 优选地,阳极化涂层的组合物包含至少一种选自金属磷酸盐、金属氧化物和金属氢氧化物的金属化合物,由此所述金属选自包含在金属表面的化学元素特别是基底金属,另外包含至少一种低聚或聚合化合物和任选至少一种含硅组分如任何二氧化硅、至少一种含碱金属磷酸盐或它们的混合物。所述基底金属和它们的化合物优选为铝、铍、镁、钛和它们相应的磷酸盐、氧化物和氢氧化物。除了基于所包含基底金属的金属化合物以外,可存在所述金属表面金属材料的至少一些其它组分的金属化合物,特别是自所述合金的其他金属、半金属和非金属组分反应的化合物和甚至可能自杂质反应的较少内含物或微量物。在金属表面或阳极化组合物或两者包含镁的情况下,所述涂层的组合物可包含至少一种选自磷酸镁、氧化镁和氢氧化镁的镁化合物,另外包含至少一种聚合物和任选至少一种含硅组分如任何二氧化硅、至少一种含碱金属磷酸盐或它们的混合物。更多优选其组合物可包含磷酸镁、氧化镁、氢氧化镁、至少一种聚合物和自至少一种硅烷反应的至少一种化合物。有利的是其组合物可包含至少 50%重量至少一种镁化合物,优选至少 60%重量,更优选至少 70%重量,特别地至少 80%重量或至少 90%重量。

[0132] 本发明阳极化涂层的抗腐蚀性达到了对铝材料确定的但在此也用于镁和镁合金的标准 MIL-A-8625F Type II 的非常高要求,除了在阳极化之前清洗、除氧、酸洗和漂洗步骤或它们的组合或它们的重复外不须使用富镁表面的任何预处理和在阳极化后不须任何后处理如任何密封剂、任何硅烷涂层或任何油漆。所述条件按照这个标准使用:对于具有约 10 或约 12 μm 厚度的阳极化涂层,按照这个标准测量的抗腐蚀性达到了标准要求而不需任何特殊条件和不在所述阳极化涂层上涂布任何其他涂层,尽管受试其它阳极化溶液总是在所述阳极化后使用后处理如密封剂或涂漆层以能够达到这个标准。一般地,所有用于这种试验的未按照本发明方法产生的阳极化镁和镁合金只有使用另外的密封剂达到这些标准条件。

[0133] 用阳极阳极化方法产生的形成于镁或镁合金表面的具有 8-30 μm (特别是 10-20 μm) 厚度的本发明阳极化涂层(未用另外的涂层密封(裸露腐蚀))在按照 ASTM D117 暴露于 5% NaCl 盐雾试验至少 300 小时后或至少 336 小时后在扁平表面上具有少于 1% 腐蚀面积的抗腐蚀性,在这些条件下暴露时间至少 360 小时、至少 400 小时、至少 480 小时或至少 560 小时优选少于 1% 的腐蚀。本发明人己知的最佳可比较的在镁或镁合金表面形成的阳极化涂层在按照 ASTM D117 暴露于 5% NaCl 盐雾试验高达 240 小时后在扁平表面上显示少于 1% 腐蚀面积的抗腐蚀性,但在这样的试验 300 小时后,所述腐蚀已经显著大于 1% 腐蚀面积。

[0134] 非常惊人的是例如对于任何镁或镁合金用本发明方法产生的阳极化涂层显示比

本发明人己知的这类合金上的任何其他阳极化涂层好得多的裸露抗腐蚀性,阳极化镁合金不须用密封剂如含硅烷溶液或油漆如 e-coat 进行任何后处理。

[0135] 进一步惊人的是在镁或镁合金上通过本发明方法用受控微火花产生的阳极化涂层具有优良的肉眼可见装饰外观、均匀性和光滑度,所述受控微火花中不存在高火花和基本上不存在引起涂层断裂或导致大孔隙的火花。经测试,在镁或镁合金上形成的这些本发明涂层具有与在铝或铝合金上形成的本发明涂层至少一样好的肉眼可见装饰外观、均匀性、光滑度以及抗腐蚀性和油漆粘合力。因此,这种方法即使对用于自镁和铝材料混合的金属表面也优良。

[0136] 通常,用加入对环境不利的化合物如至少一种氟化物、至少一种重金属化合物或它们的混合物产生阳极化涂层。此外,这样的涂层通常用显示一定量铵(其可导致浴和涂布工件不合需要的气味)的阳极化溶液产生,甚至因为在方法中产生了对环境不利的化合物,以致于优选特殊设备。

[0137] 一般地,用于镁和镁合金的没有高含量对环境不利化合物如氟化物或重金属化合物或它们混合物的阳极化溶液导致 1. 涂层断裂或大孔隙或两者,2. 低抗腐蚀性以及 3. 多孔和不均匀涂层或者甚至在产生任何涂层中导致问题,因为一般地在用于阳极化方法的阳极化组合物中必须存在氟化物、重金属化合物如铬、钼或锆。如果仅存在低含量的这样对环境不利化合物,已经观察到与良好阳极化涂层相比较涂层质量显著降低。

[0138] 惊人的是高质量阳极化涂层可用低成本可工业适用的方法产生,特别是导致高抗腐蚀性,而不须加入任何对环境不利的化合物或可在阳极化期间产生气味和对环境不利化合物的化合物。低量加入这样的对环境不利化合物可导致轻微改善硬度和耐磨性,但不改善涂层抗腐蚀性。

[0139] 惊人的是即使不加入任何硅化合物,在铝和铝合金上以及在镁和镁合金上可达到受控微火花方式。

[0140] 实施例和比较实施例

[0141] 实施例 1-13 :制备阳极化溶液 1-20 和阳极化试验 :

[0142] 使一定量的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 500ml 水中。向该溶液中加入一定量的 95% 重量氨基 - 甲基丙醇溶液并充分混合。然后向该溶液中加入 KOH 并再次充分混合。此外,向该溶液中加入一定量的表面活性剂如 Brij[®] 97 (一种 Aldrich 产品)。最后,加入水以将溶液调节为 1 升的本发明阳极化溶液。在这些实施例的一些中,碱性硅烷作为预先水解的溶液加入,部分地替代氨基 - 甲基丙醇。在一些实施例中,所述醇、表面活性剂、硅烷或它们的组合部分或全部用其他相应化合物替代。含量数据表示固体组分的量,除醇以外。

[0143] 表 1 :具有以 g/L 表示的以上提及的溶解组分含量的本发明实施例的含水阳极化溶液的组成和 pH 值

[0144]

实施例号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ HPO ₄	92.2	89.0	66.8	50.1	90.0	90.0	95.0	50.1	50.1	66.8
KOH	31.0	30.0	22.5	16.9	30.0	30.0	40.0	40.0	40.0	50.0
氨基-甲基丙醇	15.5	35.0	26.3	19.7	19.7	0	0	15.5	15.5	15.5
Brij [®] 97	0.20	0.20	0.15	0.10	0.10	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
氨基丙基硅烷	0	0	0	0	0	20	40	40	20	0
pH	11.2	11.5	11.2	11.0	11.2	11.5	11.8	12.0	12.2	12.5

[0145]

实施例号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Na ₂ HPO ₄	70.5	70.5	70.5	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
KOH	35.0	35.0	35.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
氨基-甲基丙醇	17.0	17.0	0	19.7	9.7	0	19.7	0	0	0
三乙醇胺	0	0	0	0	10.0	19.7	0	0	0	0
Brij [®] 97	0.20	0.20	0.20	0.10	0.10	0.10	0	0.10	0.10	0.10
非离子型表面活性剂	0	0	0	0	0	0	0.10	0	0	0
氨基丙基硅烷	0	20	20	0	0	0	0	20	10	0
脲基丙基硅烷	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20
pH	11.5	11.8	11.5	11.1	11.4	11.7	11.1	11.5	11.5	11.5

[0146] 用不锈钢 (SS316) 电极作为阴极和用直流电在实验室槽中实施阳极化。如在一般说明中描述的那样用受控微火花方式进行阳极化。在大多数试验中,用于奇异阳极化方法的平均电流密度为 3.8–5.2A/dm²。表中的组合物在镁合金 AM50、AM60、AZ31、AZ80、AZ91 和 ZK60 以及在铝合金 A15053 和 A16061 上产生具有取决于阳极化组合物的良好或甚至优良结果的涂层。镁合金显示比铝合金明显更好的用这些非常碱性阳极化溶液制备的阳极化涂层。与此类似,用铝合金 A15053 和 A16061 试验一些相应的类似于上述组合物但 pH7.5–8.5 的组合物。特别是对于镁试样,阳极化涂层具有优良的肉眼可见质量。当使用 pH7.5–8.5 时在铝合金上的结果更好。发现用显示较高含量至少一种含磷化合物的组合物产生更好结果的抗腐蚀性和肉眼可见涂层质量。对于 Na₂HPO₄ 含量多于 80g/L 的实施例,除 ZK60 以外的所有镁合金试样在阳极化涂层厚度为约 20 μm 下按照 ASTM D 117 的盐雾试验显示至少 336 小时的裸露抗腐蚀性,用约 75 μm 航空漆涂布的试样在阳极化涂层厚度为约 10 μm 下按照 ASTM D 117 的盐雾试验显示至少 1000 小时的抗腐蚀性,从而在所有情况中不显示任何腐蚀瑕疵。

[0147] 比较实施例 21 和实施例 22:阳极化涂层的抗腐蚀性

[0148] 比较实施例 21:用碱性洗涤液清洗两个镁合金 AZ31 板。将第一个板用在 MIL-M-45202Type II 中描述的现有技术阳极化溶液涂布 10 分钟。这种溶液基于铬酸盐、磷酸和氟化物。

[0149] 实施例 22:第二个板用本发明实施例 5 的阳极化溶液在 25℃ 下伴随 2–4A/dm² 的电流密度涂布 10 分钟。

[0150] 两个板按照 ASTM D 117 用 5% 盐雾进行试验:第一个试样在 110 小时后已严重腐

蚀。第二个板在 336 小时后显示少于 1% 的腐蚀。

[0151] 实施例 23 和比较实施例 24 :阳极化涂层的抗腐蚀性和油漆粘合力 :

[0152] 实施例 23 :将镁合金 AZ31 板用本发明实施例 1 的阳极化溶液在 25°C 下伴随 2-4A/dm² 的电流密度阳极化 5 分钟。然后根据标准 MIL-PRF-85582D Class C2 和 MIL-PRF-85285 将所述板用基于铬酸锶的标准底漆涂布 25 μm 厚度并且之后用聚氨酯面漆通过喷涂涂布 40 μm 厚度。然后将其按照 ASTM D117 的盐雾试验用 5% 盐雾测试 1000 小时。所述板在一次暴露 1000 小时后在划线处显示 U < 1 的结果。

[0153] 比较实施例 24 :将镁合金 AZ31 板用如在标准 MIL M 45202TypeII 中描述的阳极化溶液在 25°C 下伴随 2-4A/dm² 的电流密度阳极化 5 分钟。然后根据相同航空器标准 MIL-PRF-85582D Class C2 和 MIL-PRF-85285 将所述板用基于铬酸锶的标准底漆涂布 25 μm 厚度并且之后用聚氨酯面漆通过喷涂涂布 40 μm 厚度。然后将其按照 ASTM D 117 的盐雾试验用 5% 盐雾测试高达 1000 小时。所述板在 1000 小时后在划线处已经显示 U > 5 的结果。

[0154] 实施例 25 :阳极化混合结构的抗腐蚀性 :

[0155] 将镁合金 AZ91 模铸板通过用镁合金 AZ31 热轧片材焊接而连接。用碱性洗涤液清洗所连接的试样,然后用本发明实施例 5 的阳极化溶液在 25°C 下于 2-8A/dm² 的电流密度下阳极化 10 分钟。

[0156] 将铝合金 A356 模铸板通过用铝合金 A2219 轧制片材焊接而连接。所连接的板按照 MIL-A-8625F Type I Class 1 用铬酸阳极化涂布并且之后用稀铬酸溶液密封。

[0157] 然后将两种混合结构按照 MIL-PRF-23377H 用底漆涂布和按照 MIL-PRF-85285D 用面漆涂布。这些漆层总厚度为 70±15 微米。

[0158] 所述混合结构按照 ASTM117D 用 5% 盐雾测试 1000 小时。试验后肉眼观察所述混合结构。两种混合结构显示初始外观,没有可见程度的任何腐蚀、没有任何油漆损失和没有任何起泡。因此得出结论分别自镁合金和自铝合金制成的混合结构满足高要求的抗腐蚀性。惊人的是镁合金可达到这样的高抗腐蚀性,尽管它们在用底漆和面漆涂布之前未用任何密封剂涂布。此外,惊人的是具有不同电化学电势的不同镁合金在相互接触面上不腐蚀,甚至在盐雾试验 1000 小时期间。

[0159] 实施例 26 :阳极化混合结构的电化腐蚀保护

[0160] 镁合金 AZ91 模铸板和镁合金 AZ31 热轧片材用碱性洗涤液清洗,然后用本发明实施例 5 的阳极化溶液在 25°C 下于 2-8A/dm² 的电流密度下阳极化 10 分钟。

[0161] 将两种试样按照 MIL-PRF-23377H 用底漆涂布,然后按照 MIL-PRF-85285D 涂布面漆。这些漆层总厚度为 70±15 微米。

[0162] 然后将所涂布试样用镀锌钢螺栓连接而在所述镁合金和镀锌钢表面不使用任何密封剂或任何绝缘材料。

[0163] 将所述混合结构按照 ASTM 117D 用 5% 盐雾测试 1000 小时。试验后分解所述混合结构并用肉眼观察。所述混合结构的两种组分显示初始外观而没有任何腐蚀、没有任何油漆损失和没有任何起泡。因此得出结论自镁合金制成的混合结构(甚至其中用具有明显不同电化学电势的镀锌钢螺栓连接)满足高要求的抗腐蚀性。此外,惊人的是镁合金可达到这样的高抗腐蚀性,尽管连接区域在用底漆和面漆涂布之前未用任何密封剂或任何绝缘材

料涂布。

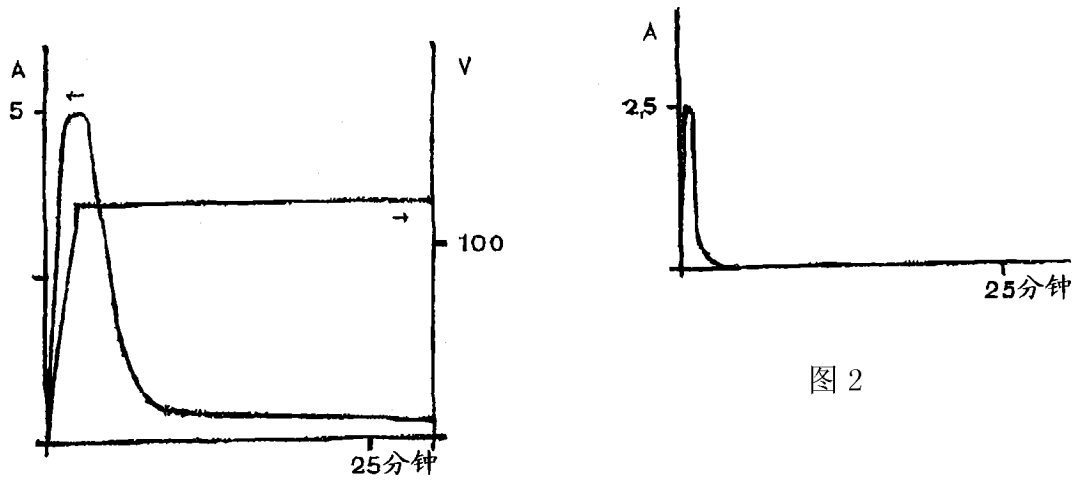


图 2

图 1

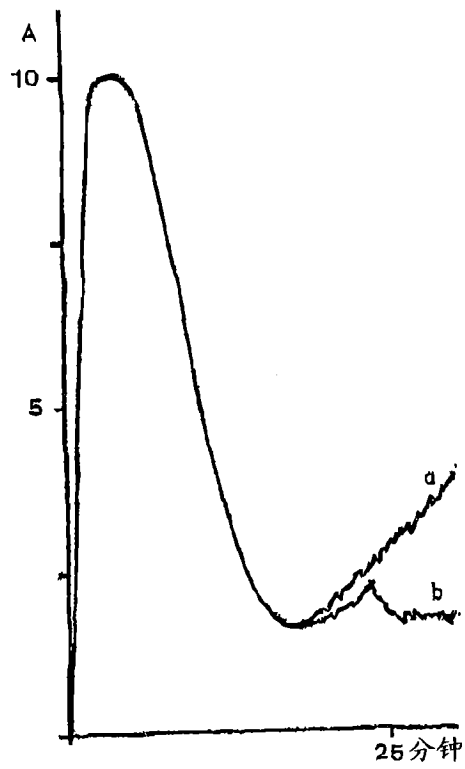


图 3