

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 22/60

C25D 9/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03801091.7

[43] 公开日 2005 年 11 月 2 日

[11] 公开号 CN 1692178A

[22] 申请日 2003.2.5 [21] 申请号 03801091.7

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 5 [33] US [31] 60/354,565

[86] 国际申请 PCT/US2003/003512 2003.2.5

[87] 国际公布 WO2003/066937 英 2003.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.18

[71] 申请人 以利沙控股有限公司

地址 美国蒙大拿州

[72] 发明人 罗伯特·L·海曼 布鲁斯·弗林特

拉维·钱德兰 乔纳森·L·巴斯

小詹姆斯·S·福尔肯

[74] 专利代理机构 中国商标专利事务所有限公司

代理人 许天易

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 2 页

[54] 发明名称 一种处理金属表面的方法以及由此形成的产品

[57] 摘要

本发明涉及一种无电的或电解处理金属表面的方法。该方法包括：首先将金属表面暴露于包含至少一种硅酸盐的第一种介质中，之后暴露于包含硅胶的第二种介质中（在暴露于第一种介质之后，暴露于第二种介质之前，可以进行附加步骤）。第一和第二种介质可以电解或无电流。

ISSN 1008-4274

1、一种处理导电性表面的方法包括：

将至少表面的一部分与 PH 值为碱性的、基本上不含铬酸盐的第一种介质相接触，第一种介质包括至少一种硅酸盐，其中所述的至少一种硅酸盐中 SiO₂ 与金属氧化物的比率小于 3: 22；以及

5 将至少表面的一部分与包括至少一种含硅材料的第二种介质相接触。

2、一种用于电处理金属表面的含水介质，其包括一种结合物，该结合物包括至少一种极性载体、至少一种可溶于所述载体的硅酸盐低聚体、硅胶，其中介质的 PH 值为碱性并且基本上不含铬酸盐。

3、一种处理金属表面或导电性表面的方法，包括：

10 将至少表面的一部分暴露在第二介质中，所述的第二介质包括一种结合物，该结合物包括至少一种极性载体和至少一种可溶于所述载体的硅酸盐低聚体复合物，其中介质的 PH 值为碱性；

将至少表面的一部分暴露在第二介质中，所述的第二介质包括硅胶。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其中第一种介质包括硅酸钠，其 SiO₂ 与 Na₂O 重量的比率约为 2。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其中表面包括至少一个选自下列组成中的一种：铜、镍、锡、铁、锌、铝、镁、不锈钢、钢和它们的合金。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其中含硅材料包括硅胶。

7、根据权利要求 1 所述的方法，其中至少第一和第二种介质中的一个进一步包括至少一种选自下列组成中的掺杂剂：锌、钴、钼、镍。

8、根据权利要求 1 所述的方法，其中在与所述的第二种介质接触前，金属表面在最低约 120°C 的温度下干燥。

9、根据权利要求 1 所述的方法，进一步包括在处理表面上施加至少一种涂层。

10、根据权利要求 2 所述的介质，其中所述介质包括大于 1wt% 的所述的至少一种硅酸盐，还包括至少一种选自下列组成中的掺杂剂：锌、钴、钼、镍。

11、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的金属表面包括锌。

12、根据权利要求 3 所述的介质，其中至少所述的第一和第二种介质之一还包括至少一种选自下列组成中的水溶性化合物：氯化钛、氯化锡、醋酸锆、氟氧化锆、氟化钙、氟化锡、氟化钛、氟化锆、氟硅酸胺、硝酸铝、硫酸镁、硫酸钠、硫酸锌、

硫酸铜；醋酸锂、重碳酸锂、柠檬酸锂、偏硼酸锂、钒酸锂、钨酸锂等。

13、根据权利要求1所述的方法，其中所述的第一种介质包括一个电解环境，其中金属表面包括阴极。

5 14、根据权利要求1所述的方法，其中进一步包括在接触所述的第二种介质之前，用包括水和至少一种掺杂剂的溶液清洗金属表面。

15、根据权利要求14所述的方法，其中掺杂剂包括至少一个选自下列组成中的一种：钼、铬、钛、锆、钒、磷、铝、铁、硼、铋、镓、碲、锗、锑、铌、镁、锰、锌、铝、钴、镍、锆及它们的氧化物和盐。

10 16、根据权利要求3所述的方法，进一步包括在所述的暴露在第一种介质前，将所述的表面与至少一种选自下列组成中的一种相接触：酸或碱性清洗剂。

17、根据权利要求3所述的方法，其中所述的第一种介质包括一个电解环境，第二种介质包括一个无电的环境。

18、根据权利要求9所述的方法，其中所述的涂层包括至少一个选自下列组成的一种：乳胶、硅烷、环氧、氨、醇酸树脂、聚氨酯、聚酯和丙烯酸类。

一种处理金属表面的方法以及由此形成的产品

本主题在 35U.S.C.119(e)下受益于 2002 年 5 月在美国专利申请序列号为 60/354,565, 名称为“金属表面处理方法”的专利, 其中涉及的内容在这里引为参考文献。

5

发明领域

本发明涉及的领域是用含硅酸盐和含有介质的硅胶处理金属表面。

发明背景

- 10 硅酸盐曾经被用在电化学清洗工艺中以清洗其它表面中的钢、锡。电化学清洗是电镀操作前通常采用的清洗步骤。使用硅酸盐作为清洗剂在 1966 年 2 月出版的“电镀”中 L.J.Brow 发表的“镀锡铁皮生产中硅酸盐作为清洗剂”; 欧洲专利 00536832/EP B1(Metallgesellschaft AG); 美国专利 5,902,415、5,352,296 和 4,492,616 中已公开。采用阳极方法形成保护层或膜的电解工艺在美国专利 3,658,662 (Casson, Jr. et al.)
- 15 和英国专利 498,485 中已公开。

- 1994 年 10 月 4 日发表的授予 Riffe 的, 名称为“金属结构防腐的方法和装置”(“Method and apparatus for preventing corrosion of metal structures”)的美国专利 5,352,342 描述了用在含涂料的锌溶液中施加电动势的方法, 这里将其列为参考文献。美国专利 5,700,523 和 5,451,431 以及德国专利 93115628 描述了利用碱性硅酸盐处理
- 20 金属表面的工艺。

在金属表面处理方面需要一种将抗腐蚀层施加在金属表面的环境友好的金属处理方法(即: 基本不含镉酸盐)。前述的专利和出版物的公开内容在这里列为参考文献。

25 发明综述

本发明解决与采用无电的或电解工艺处理金属表面的传统工艺有关的问题。工艺流程为: 将金属表面暴露于包含至少一种硅酸盐的第一种介质中, 之后使其暴露于含硅胶的第二种介质中(在暴露于第一种介质之后, 暴露于第二种介质之前, 可以采用附加步骤)。第一和第二种介质可以是电解的或无电的。一般来说, 第一种介质

包含一种电解环境，而第二种介质包含无电环境。

无电 (electroless)，是指无外加电流 (电流可能由于在金属表面和至少一种介质之间相互作用而在原位生成)。电解或电沉积或电增强，指通过在与导电基质接触时，引入或使电流通过含硅酸盐的介质 (或有一导电表面)，在这里基质作为阴极。“含金属”、“金属”或“金属的”，指片状、成形物、纤维、棒、颗粒、连续长度如卷和线、金属化表面等基于至少一种金属和合金的各种构形，包括表面是自然形成的，或化学处理、机械处理或热处理形成的金属。一般自然形成的金属表面可能包含一层薄膜或层，其包含至少一种氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、氯化物等。自然形成的表面可以通过本发明的方法除去或改性。含有金属的表面指金属制品或金属体，以及具有附加的金属或导电层的非金属体。任一合适的表面可以用本发明工艺处理，合金金属表面的例子包括至少下列组成中的一种：电镀的表面、镀锌表面 (如机械电镀板)、锌、铁、钢、黄铜、紫铜、镍、锡、铝、铅、镉、镁、银、钡、铍、钙、锶、钛、锆、锰、钴、合金如锌-镍合金、锡-锌合金、锌-钴合金、锌-铁合金等。如果希望，可以利用该发明工艺处理含有至少一种金属的非导体如金属化聚合物体或片、金属涂覆的陶瓷材料。金属化的聚合物包括聚碳酸酯、ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)、橡胶、硅树脂、酚醛树脂、尼龙、PVC (聚氯乙烯)、聚酰亚胺、三聚氰胺、聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸类、碳氟化合物、聚砒、聚苯醚、聚醋酸、聚苯乙烯、环氧树脂等。导电表面还包括碳或石墨和导电聚合物 (如聚苯胺)。

本发明工艺中的第一种介质可以形成含硅酸盐的薄膜或层。含硅酸盐的薄膜或层包括单硅酸盐 (如单硅酸锌) 和单硅酸盐上的二硅酸盐薄膜。发明工艺中的第二种介质可以形成含硅胶的薄膜或层。含硅胶的薄膜或层包括硅胶单体或硅胶低聚体和硅胶单体上的硅胶薄膜。

用本发明工艺处理的金属表面可以改进抗腐蚀性、提高电阻率、耐热性 (包括熔融金属)、弹性、抗应力裂纹腐蚀性、对密封剂、油漆和外涂层的粘结性等。提高耐热性拓宽了该工艺的应用领域，可在形成发明层层后使用，如热固化外涂层、轧花/修整、铆接。通过在硅酸盐介质中添加掺杂剂，清洗和/或至少使用一种密封剂/外涂层来改善抗腐蚀性。

由于本发明工艺不需要溶剂或含溶剂的体系就可形成抗腐蚀层，如无机浸渍层，因此比传统工艺有显著改进。与传统工艺相反，本发明工艺可以基本不用溶剂。基

本不用溶剂是指小于 5%(重量), 通常在电解环境中小于 1% 的挥发性有机物 (V.O.Cs)。

5 本发明工艺对传统方法还是一个显著的改进, 即降低 (如果不能消除的话) 镉酸盐和/或磷酸盐 (使用这些化合物会产生问题诸如废物处理、工人暴露以及其他对环境的不良影响)。使用本发明的工艺还可以增强镉酸化或磷酸化的表面。因此, 本发明工艺是“基本上无镉酸盐”和“基本上无磷酸盐”的, 也可以说生产的制品基本上无 (六价和三价) 镉酸盐和基本上无磷酸盐。本发明工艺还可以基本无重金属如铬、铅、镉、钡等。基本无镉酸盐、基本无磷酸盐和基本无重金属指在生产制品中含量小于 5wt%, 通常指约 0wt% 的镉酸盐、磷酸盐和/或重金属。

10

附图的简要说明

图 1 是根据实施例的处理表面的扫描电镜显微照片。

图 2 是暴露在含硅胶的第二种介质中的与图 1 相对比的扫描电镜显微照片。

15 引用的相关专利和专利申请

在此公开的主题与下列专利及专利申请有关: 2001 年 10 月 22 申请的申请号为 09/814,641, 题目为 “An Energy Enhanced Process For Treating A Conductive Surface And Products Formed Thereby” 的美国专利; 2002 年 8 月 2 申请的申请号为 10/211,051, 题目为 “An Electroless Process For Treating Metallic Surfaces And Products Formed Thereby” 的美国专利; 2002 年 8 月 2 申请的申请号为 10/211,094, 题目为 “An Energy Enhanced Process For Treating A Conductive Surface And Products Formed Thereby” 的美国专利; 2002 年 8 月 2 申请的申请号为 10/211,029, 题目为 “An Electrolytic and Electroless Process For Treating Metallic Surfaces And Products Formed Thereby” 的美国专利; 以及前述的各个专利, 这里都列为参考文献。

25

详细说明

本发明通过提供一种无电或电解工艺处理金属表面的方法, 解决与传统工艺有关的问题。金属表面可以包括很宽的尺寸范围和形状, 如纤维、卷、片包括多孔隔音板、碎的金属线、拉制钢丝或金属绳、棒、联接件 (如水力制动软管联接件)、纤维、颗粒、紧固件 (包括工业用和民用五金件)、支架、螺母、螺钉、铆钉、垫圈、

30

散热片、模压件、粉末金属件等。本发明工艺处理金属表面的限制条件取决于表面与发明介质的接触能力。

本发明工艺使用的第一种介质含有至少一种硅酸盐，第二种介质含有硅胶。金属表面先暴露在第一种介质中，之后暴露在第二种介质中（在暴露于第一种介质之后，暴露于第二种介质之前，可以进行附加步骤）。第一种介质和第二种介质可以电解或无电（如在前述相关专利和专利申请中描述的）。通常，第一种介质包括电解环境，而第二种介质无电。如果需要，可以在暴露于第一种介质和第二种介质之间对金属表面进行干燥、清洗、干燥处理。金属表面从第一种介质移出到暴露于第二种介质之间也可以不进行干燥。

本发明工艺的第一种介质可以形成含硅酸盐的薄膜或层。含硅酸盐的薄膜或层可以包括一个含单硅酸盐的区域（如单硅酸锌）和单硅酸盐上的二硅酸盐薄膜以及单硅酸盐和二硅酸盐的结合物。含硅酸盐的膜或层可达到约 10 至约 100 纳米厚。发明工艺中的第二种介质可以形成含硅胶的薄膜或层。含硅胶的薄膜或层包括硅胶单体或硅胶低聚体和硅胶单体上的硅胶薄膜以及硅胶单体和硅胶的结合物。含有硅胶的膜或层可达到约 500 至约 800 纳米厚。尽管如前所述，但这些膜或层的厚度取决于原材料、浓度、处理工艺以及其他参数。含硅酸盐和硅胶的膜或层可能含有金属、金属氧化物等，它们分散在这些膜或层中（当处理锌金属表面时，分布有氧化锌）。

第一种介质可以含水和至少一种水溶性硅酸盐如硅酸钠、硅酸钾、硅酸胺，以及其他硅酸盐，硅酸盐类物质如硅胶单体、硅胶低聚体、聚硅胶、硅胶等水溶性硅酸盐以及它们的结合物。可以使用任一合适的硅酸盐，合适的硅酸盐包括硅酸钠低聚体（如市面上可以买到的 PQ 公司的 D 级硅酸钠）。硅酸钠低聚体中 SiO_2 与 Na_2O 的重量比大约为 2，其中 NaO 的重量百分比大约为 13%—15%（如约 14.7 ± 0.15 ）， SiO_2 的重量百分比约 28—30%（如约 29.4%）。第一种介质中水溶性硅酸盐的重量百分比通常至少为 1—30%。硅酸类物质（如硅胶、含硅胶单体或硅胶低聚体的物质）可以有任一合适的尺寸，通常从约 0.5nm 到约 200nm（如约 0.5—5nm）。第一种介质的 PH 值在 10—12 之间（如 11.5）。

尽管使用聚硅酸盐如 PQ 公司的 N 级硅酸钠（ SiO_2 与 Na_2O 的重量比大约为 3：22）可以获得满意的结果，其粘度低于硅酸盐低聚体。但硅酸盐低聚体的导电性相对于聚硅酸盐要大，在电解环境中使用第一种介质时，这一点是有益的。

第二种介质可以含水、至少一种硅酸类物质和至少一种水溶性硅酸盐（如硅酸

钠、硅酸钾、硅酸铝等)。合适的硅酸盐物质包括至少下列一种, 硅胶、硅胶单体、硅胶二聚体或低聚体和其它硅胶聚合形式。尽管可以使用任一合适的硅胶类物质, 这些物质包括分散在水中的硅胶(如市售的 Ludox ®CL (硅胶芯铝壳)、LS(低钠)、HS (高钠浓度或与氢氧化钠相平衡) 和 AM (铝改性或在低 PH 值下稳定)。硅胶

5 可以有合适的尺寸, 通常在约 10 至约 50 纳米之间(如约 10—15 纳米, 相应的表面积为 $220\text{m}^2/\text{g}$ 。硅酸类物质的重量含量一般占第二种介质的 1—75%。

除了形成硅胶膜或层外, 第二种介质可以处理硅酸盐膜或层表面的微裂纹。硅酸盐膜或层表面的微裂纹通常宽度小于 1 微米。在第二种介质中的暴露可以填充、包覆、改性(或其它)来保护微裂纹表面(如降低腐蚀剂穿过微裂纹, 进而影响其

10 下的金属表面)。

硅胶(市面上可以买到的 Ludox ®AM-30、HS-40 等)可以在第一和第二种介质中使用。硅胶颗粒尺寸在约 10 纳米到约 50 纳米之间变化。介质中的颗粒尺寸在 10 纳米到 1 微米之间, 通常在约 0.05 到 0.2 微米之间(1 微米=1000 纳米)。介质的浊度值在约 10 至约 700 之间, 通常根据传统的程序测定的值在约 50 至约 300 浊度

15 (NTU)。

本发明的一个方面, 在含水溶性硅酸盐的槽中(如可水分散的硅酸盐, 硅酸钠低聚体(SiO_2 与 Na_2O 的比率大约为 2.0), 第一种介质使用电解阴极工艺处理金属表面, 这里溶液的 PH 值大于 10—11.5, 足以使氢向阴极或工作面附近移动(如申请号为 09/814,641 和 10/211,094 的美国专利中描述的)。阳极为任一合适的材料如镀

20 铌、钨、镍、氧化铱的铂, 以及其它材料取决于是否需要尺寸稳定的阳极。在不希望束缚于任一理论或解释的情况下, 相信金属表面相互作用或与第一种介质反应形成含硅酸盐的膜或层(如在金属表面和硅酸类单体或低聚体之间形成一种物质, 包括前述的二硅酸盐, 在锌的表面形成二硅酸锌), 第二种介质形成含硅胶的膜或层, 改性含硅酸盐的膜或层(如填充微裂纹)。特定的电解参数根据处理的基质、所沉积

25 的预定的合成物而定。通常, 第一种介质的温度在 25—95°C 之间变化(如 75°C), 电压在 6—24 伏特之间, 硅酸盐溶液浓度在 1—15% 之间, 电流密度在 $0.025\text{A}/\text{in}^2$ 和大于 $0.60\text{A}/\text{in}^2$ 之间, 通常约 $0.04\text{A}/\text{in}^2$ (如约 $180\text{mA}/\text{cm}^2$, 通常约 $192\text{mA}/\text{cm}^2$), 与第一种介质的接触时间从 10 秒到约 50 分钟, 通常约 1—15 分钟, 阳极和阴极的表面积比约 0.5: 1 到 2: 1。

30 在不希望束缚于任一理论或解释的情况下, 相信当在电解环境下使用第一种介

质处理金属表面时, 介质中的硅酸盐单体或低聚体(如硅酸钠的 SiO_2 与 Na_2O 的比率大约为 2.0) 与金属表面(镀锌板)在非常临近于阴极工作面的赫尔姆霍茨区反应。相信阴极附近形成 PH 值相对较高区域, 这是由于电解水的结果(如阴极上 H 参与反应), 以及其它事实如第一种介质的温度升高, 金属表面的金属离子进入第一种介质, 被包裹在含硅酸盐的膜或层中。可进一步相信, 硅酸盐单体膜的形成反应是自限制的, 一般厚度约 50Å。可形成第二层的二硅酸盐沉积在单硅酸盐上(如 John Wiley & Sons 公司 1979 年出版的 R.K.Iler 编辑的 “The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry” 的第 83—94 页, John Wiley & Sons 公司 1987 年出版的 Englehardt 和 Michel 编辑的 “High resolution solid state NMR of silicates and zeolites” 的第 86 页上, Bass 和 Turner 发表在 Journal of Physical Chemistry B, 1997 Vol 101(50), pp:10638-10644 上的 “Anion distribution in sodium silicate solutions characterization by Si^{29}NMR and Infrared Spectroscopies and Vapor Phase Osmonetry”(这里都列为参考文献)。接着可以在单硅胶的二硅酸膜(如硅酸单体或硅酸低聚体)上沉积含硅胶的膜或涂层。

15 本发明的另一方面, 使用第一种介质作为无电介质(如与申请号为 10/211,051 和 10/211,029 的美国专利相一致)。金属表面在一定条件下暴露于无电的第一种介质中一定的时间, 足以形成含硅酸盐的膜或层。如果希望, 无电介质可以进一步包括至少一种还原剂。合适的还原剂包括硼氢化钠、磷化合物如次磷化合物、磷化合物等。在不希望受任何理论或解释的限制的情况下, 相信还原剂可还原硅酸介质中的水, 从而改变与硅酸盐介质接触的物体表面的 PH 值(如物体可以诱导或促进还原剂的活性)。举一个实例, 硼氢化钠的浓度一般为每升镀液 1 克到 20 克, 最好是 5 克到 15 克。在一个说明性的例子中, 每升镀液使用 10 克硼氢化钠。当使用还原剂时, 一旦介质被充分加热可造成氢反应。

金属表面与电解或无电的第一种介质接触后, 在一定条件下接触第二种介质以足够的时间以形成含硅胶的膜或层。在第二种介质中, 任一合适的条件可以使用, 通常这种介质无电。如果希望, 在与第二种介质接触前可以干燥、清洗(如用水)、干燥金属表面。此外, 金属表面从第一种介质移出后, 也可以不进行干燥(无清洗)直接暴露于第二种介质中。另外, 被第一种介质处理的金属表面可以通过多次暴露于第二种介质(具有相同或不同组成)中进行进一步处理, 这里允许对制品表面进行特别处理。进一步的详细描述如下, 至少一种第二层涂层或膜施于含硅胶的膜或

层上(如环氧、丙烯酸、聚氨酯、硅烷等)。

发明的另一方面,含硅酸盐和硅胶的膜和层可以使用多步工艺加强。发明工艺将含硅酸盐的膜沉积或从含硅胶膜的沉积或形成工艺中分离出来,见下表。

5

表

1	2	3	4	5	6	7	8
清理	清洗, 多步包括清理	第一种介质: 阴极, 硅酸盐低聚体(D级)	清洗去离子水	第二种介质: 阴极, 硅胶 Ludox CL Ludox LP Ludox HS Ludox AM	干燥	清洗去离子水加硅胶(Ludox)以改进微裂纹	干燥

工艺流程 →

上述工艺在第三步增强了二硅酸盐的形成(如此前提到的阴极工艺),通过再清洗工作面清除氧化膜和阴极膜、碳酸盐、硫酸盐和氯化物。进入第一种介质之前清洗金属表面,可以保证在阴极工艺中几乎不含杂质,这样就最大限度地减小了可以成为硅胶成核位置的物质。步骤4包括清洗以除去任何残留物或不希望有的物质(如步骤4可以包括水洗或酸或其它反应性清洗剂)。步骤5可以是类似于步骤3中镀液的混合物或含有掺杂剂以增强含硅胶膜或层的形成(如沉积或沉淀)。步骤5中可用的合适的掺杂剂包括镍、铝和其它抗腐蚀金属。可以加热金属表面和步骤5中的介质到55℃~90℃。步骤6是用来使至少一种含硅酸盐和含硅胶的膜脱水和增强稳定性。步骤6可在70℃~120℃下进行。

步骤5或步骤7可以包括一种着色剂或染料以检测涂层的均匀性,增强处理部件的表面外观及其它目的。如果希望,清洗步骤7可以包括一种象硅胶一样的化合物(如市场上可买到的Ludox® AM),它与含硅酸盐或硅胶的膜相互作用或反应。

当使用上述步骤3中的第一种介质处理金属表面时,可能在第一种介质中产生胶质状物质(如硅胶)。如果胶质状物质变得相对大或浓,可以取代第一种介质。含有相对高浓度胶质状物质的第一种介质可以作为第二种介质在步骤5中使用。

本发明工艺中的第一和/或第二种介质可以分批和连续配制,这依赖于被处理金属的几何构造。在介质中的接触时间从10sec到约50min,通常约1—15min。本发

明工艺可以在任一合适的装置中进行。合适的装置包括传统的浸渍桶装置（如金属部件放置在打孔的旋转桶中，之后与介质相接触。）

第一和第二种介质可以是镀液、凝胶、喷沫等与基质相接触的介质。这些介质可以包括任一合适的极性载体如水、乙醇、乙醚，至少一种可水分散的聚合物等。

- 5 可以搅拌（如用循环泵）、加热（如用浸没式加热器）、过滤（如用1微米的过滤器）等与金属修整化学和设备有关的工艺处理介质。

第一和第二种介质可以通过添加水或可分散极性载体或可溶的聚合物改性。如果改性，聚合物或可在水中分散的物质的数量通常在0wt%到10wt%之间。可在介质中使用的聚合物或水分散物质包括至少下列一种：丙烯酸共聚物（市场供应的如
10 Carbopol®）、羟乙基纤维素、粘土如斑脱土等。

本发明的一个方面，改性第一种和第二种介质包括至少一种掺杂剂材料。掺杂剂有利于沉积层厚度增加。掺杂剂的用量可以根据掺杂剂的特性和想要的结果而定。通常，掺杂剂的用量可以在0.001wt%到5wt%之间变化（或更大些只要沉积速率不受负面影响）。合适的掺杂剂包括至少一种下列物质：水溶性盐、氧化物以及钨、钼、
15 钛、锆石、钒、磷、铝（铝酸盐）、铁（如氯化铁）、硼（硼酸盐）、铋、镓、碲、锗、锑、铌、镁的初始态物质和锰、硫、锆（锆酸盐）的混合物等，常用的有铝和铁的盐和氧化物以及其它水溶性或可分散的单价物质。掺杂剂可以包括至少下列一种：
20 锰酸、氟钛酸和盐类如氢氟化钛、氟钛化胺、氟硅酸胺和氟钛酸钠，以及氟锆酸和盐类如 H_2ZrF_6 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 和 Na_2ZrF_6 等。此外，掺杂剂还可包括至少一种基本不溶于水的物质如电泳可携带聚合物、聚四氟乙烯、氮化硼、碳化硅、氮化硅、氮化铝、碳化钛、金刚石、二硼化钛、碳化钨、金属氧化物如氧化铈、粉末金属和金属初始态物质如锌等。前面提及的掺杂剂可用来增强含硅酸盐和/硅胶层的形成速率，改善形成层的化学和/或物理性能，作为介质的稀释剂等。这些掺杂剂的例子是铁盐（氯化铁、硫化铁、氮化铁）、氟化铝、氟硅酸盐（如 K_2SiF_6 ）、氟铝化物（如氟铝
25 化钾如 $\text{K}_2\text{AlF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）以及它们的混合物和其它金属和卤素的初始物等。掺杂剂材料可以在预处理步骤、后处理步骤（如清洗）和/或通过将金属暴露在掺杂剂溶液和介质溶液中的方法引入金属表面。可以利用掺杂剂在这些介质中存在的方法在金属上形成改性的表面，如含铝的水溶液可以用来形成一层含硼和铝氧化物的层。也就是，至少一种掺杂剂（如含锌物质如氢氧化锌）可以与至少一种水溶性物质共沉积在基
30 质上。

第一和第二种介质可以通过添加至少一种稀释剂改性。合适的稀释剂包括至少一种下列物质：硫酸钠、表面活性剂、消泡剂、着色剂/颜料、传导率改性剂等。稀释剂（如硫酸钠）可以用来消除进入介质中的杂质的影响、减少镀液泡沫等。当用稀释剂作为消泡剂时，用量通常小于介质的 5wt%，如约 1—2wt%。

- 5 与本发明介质接触可以在通常预处理和/或后处理之前和/或之后进行，如清理或清洗，如在处理中浸渍/喷涂、声波清理、双反向电流级联流、碱或酸处理以及其它处理方法。用本发明方法通过合适的后处理或预处理，处理的金属表面形成的耐溶剂性、抗腐蚀性（如当处理含锌表面时减少了白色锈层的形成）、密封剂和/或底漆粘合剂等性能得以提高。如果希望，可以对表面进行后处理如密封、清洗和/或外涂覆如硅烷、环氧、乳胶、氟聚合物、丙烯酸等。
- 10

- 本发明的一个方面，预处理包括暴露待处理的基质在至少一种酸、氧化剂、碱溶液（如锌和氢氧化钠）等中。可以使用预处理以除去多余的氧化物或锈，使表面等电势便于接下来的等矿化处理，使表面转变为含硅酸盐或含硅胶的前驱体等优点。传统的用酸清洗金属表面的方法在 1994 年 ASM（美国金属学会）出版的表面工程
- 15 （Surface Engineering）第 5 卷中和美国专利（US6,096,650）中有所描述，这里列入参考文献。

- 本方面的另一方面，通过将金属表面暴露在阳极环境中进行预处理或电解清洗。也就是，将金属表面暴露在介质中，金属表面作阳极，电流引入介质。如果希望，可以在第一种介质中进行阳极清洗。在直流电解槽中使用金属作为阳极，维持电流
- 20 密度在 $10\text{A}/\text{ft}^2$ 到 $15\text{A}/\text{ft}^2$ ，该工艺可产生氧气。氧气冲击工作件的表面，同时氧化基质表面。还可以通过使用传统的振动装置机械地冲击表面。如果希望，在矿物层形成阶段可以通过物理引入的方法如鼓泡、吹气等方法增加氧气或其它气体的量。

- 如果希望，本发明可以包括在暴露于第二种介质之后的热处理。金属表面从第二种介质中移出后可以进行干燥（如约 120°C — 150°C ，2.5—10 分钟）、在去离子水中清洗、干燥等后处理。干燥的表面还可以按需要进一步处理，如与密封剂接触、清洗或表面涂覆。本发明的另一方面，热后处理包括加热表面。一般在干燥步骤中的加热量足以硬化或致密化本发明的表面对下面金属基质的物理性能无不良影响。加热可以在空气中、在含有氮气或其它气体的环境中进行。加热还可在真空中进行。表面可被加热到表面涂层和表面材料稳定限制内的任一温度。一般，表面被加热到
- 25
- 30 75°C 到 250°C 之间，尤其在 120°C 到 200°C 之间。如果希望，热处理部分可以在水中

清洗以除去任何残留的水溶性物质，之后再干燥（如干燥可以在一定温度放置足够的时间以除去水分）。

本发明的一个方面，后处理包括将基质暴露在含有至少一种酸源或前体中。合适的酸源包括至少下列一种：磷酸、氢氯酸、钼酸、硅酸、乙酸、柠檬酸、硝酸、羟基取代的羧酸、羟基乙酸、乳酸、羟基丁二酸、酒石酸、柠檬酸氢氨、二氟化胺、氟硼酸、氟硅酸等酸源，在至少提高一种处理金属表面性能方面有效。后处理酸的PH值可以通过使用至少下列一种物质调节：二盐基柠檬酸胺（可以从市场上购买，如 Citrosol®#503 和 Multiprep®）、氟化物盐如二氟化胺、氟硼酸、氟硅酸等。后处理的酸可以活化表面以提高清洗、密封和/或涂层的效果（如在接触密封剂前表面活化可以改善表面与密封剂之间的粘接，从而可以改善处理基质的抗腐蚀性。）通常，酸源是水溶性的，使用量在小于 15wt%，一般在 1~5wt%之间，PH 值小于 5.5。

本发明的另一方面，在第一和第二种介质之间使用的清洗剂或后处理使用的清洗剂包括与处理的表面接触。清洗就是处理的表面或物体被喷射、沾、浸或其它方法暴露于清洗剂中以影响处理表面的性能。例如，将待处理的金属表面浸在含有至少一种清洗剂的槽中。在一些例子中，清洗剂可以与至少是处理表面的一部分相互作用或反应。进一步清洗表面可以通过多步清洗、加热、涂层、加颜料、润滑剂和蜡等步骤。清洗中使用的合适的化合物包括至少下列一种：钛酸盐、氯化钛、氯化锡、锆酸盐、醋酸锆、氯化锆、氟化物如氟化钙、氟化锡、氟化钛、氟化锆，铜化合物、氟硅酸胺、金属处理的硅土（如 Ludox®）、硝酸盐如硝酸铝、硫酸盐如硫酸镁、硫酸钠、硫酸锌、硫酸铜；锂化合物如醋酸锂、重碳酸锂、柠檬酸锂、偏硼酸锂、钒酸锂、钨酸锂等。清洗剂可进一步包括至少一种有机化合物：乙烯基丙烯酸、氟化表面活性剂、聚乙烯蜡等。一种特定的清洗剂包括水、可水分散的聚氨酯和至少一种硅酸盐如 US5,871,668 中提及的，这里列为参考文献。尽管可只使用清洗剂，但通常将其溶解、过滤或分散在其它介质中如水、有机溶剂等。尽管使用清洗剂的用量根据想要的结果而定，但通常占清洗剂介质的 0.1wt%到 50wt%。使用清洗剂可以有多种使用方法，如加热。此外，前述的清洗剂可以通过加入至少一种掺杂剂改性如前述掺杂剂。可以使用掺杂剂使其与处理表面相互作用或反应。如果希望，掺杂剂可分散在合适的介质中如水，用作清洗剂。

如果需要，清洗后至少可以施加一个涂层。合适的涂层包括至少下列一种：Aqualac®(含水溶液的聚氨酯)、W86®、W87®、B37®、T01®、E10®、B17、B18

等 (Magni®公司的加热固化类涂层)、JS2030S (MacDermid 有限公司出品的含硅酸钠的清洗剂)、JS2040I (MacDermid 有限公司出品的含钼的清洗剂)、EnSeal®C-23(Enthone 供应的丙烯酸基涂料)、Enseal®C-26、Enthone®C-40(Enthone 提供的一种浸渍涂料)、Microseal®、Paraclene®99 (含铬酸盐的清洗剂)、EcoTri®

5 (一种硅酸盐/聚合物清洗剂)、MCI Plus OS (国际金属涂料提供)、硅胶 (如 Dow Corning Z-6040, Gelest SIA0610.0, 四邻乙基硅酸盐 (TEOS)、二-1,2- (三乙氧基甲硅氧基) 乙烷 (BEOS)、乙烯基硅烷或氨丙基硅烷、环氧硅烷、乙烯基三乳酸硅烷、烷氧基硅烷等有机功能性硅烷、氧锆基碳酸胺 (如 Bacote 20)、聚氨酯 (如 Agate L18-18 和 L18-79P)、丙烯酸涂布剂 (如 IRILAC)、自涂布剂、含胺、丙烯酸和脂肪基环氧的硅烷、乳胶、聚氨酯、环氧树脂、硅树脂、醇酸树脂、苯氧基树脂 (粉末和液态)、可辐射固化的涂层 (如可紫外固化的涂层)、漆、虫漆、亚麻油等。涂层可以是溶液或水溶性体系。这些涂层可用任何一种合适的传统的方法涂覆如浸渍、浸-旋转、喷射等方法。第二种涂层可通过任一合适的方法固化如紫外光、加热、空气中干燥等方法。紫外光固化涂层的例子在美国专利 US6,174,932; 6,057, 382;

10 5,759,629; 5,750,197; 5,539,031 ;5,498,481; 5,478,655; 5,455,080; 5,433,976 等中有所描述, 这里列为参考文献。使用第二种涂层可拓宽材料的一系列性能如提高底部矿物层的抗腐蚀性、降低扭转张力、临时涂覆便于运输处理工件、装饰性修整、静电分散、电屏蔽、氢氧基和/或氧原子屏蔽等用途。经过第二次涂层放入和不经第二次涂层处理的以及涂覆金属可以用作最终制品或制造其它制品的部件。

15 清洗剂、密封剂和/或涂层的厚度可在 0.00001 英寸到 0.025 英寸之间。厚度变化的选择依据涂覆制品最终用途而定。对有严格尺寸公差的制件如螺纹紧固件来讲, 涂层厚度通常小于 0.00005 英寸。

20

本发明工艺可以生成一表面, 它能改善处理基质与粘合剂之间的粘结性。粘合剂包括至少下列一种: 热熔性的如聚酰胺、聚酰亚胺、丁腈橡胶、丙烯酸改性化合物、马来酸酐改性 EVA、马来酸酐改性聚乙烯、端羟基 EVA、端羧基 EVA、酸性三元共聚 EVA、乙二醇二乙酸酯、单相体系如二氰胺固化环氧、聚酰胺固化体系、路易斯酸固化体系、聚硫橡胶、湿固化聚氨酯、双相体系如环氧树脂、活化丙烯酸酯聚硫橡胶、聚氨酯等。具有本发明工艺处理表面的两个金属基质可以用一种粘合剂粘接在一起。具有本发明工艺处理的一个基质也可以与另一种材料粘合, 如处理的

25 的金属与塑料、陶瓷、玻璃等表面粘合。在特定的一个方面, 基质包括汽车卷边接

30

缝 (hem joint), 这里粘合剂放在卷边里。

尽管以上描述将着重点放在金属表面形成含矿物层上, 本发明工艺可以与传统金属预处理或后处理和/或修整工艺相结合或取代这些工艺。可以使用传统的后涂覆烘焙工艺改善处理金属表面的物理性能、除去水和/或氢氧根等。本发明工艺处理的金属表面可以用来保护金属制品免受腐蚀, 这里可取代传统的磷化处理工艺, 如对于汽车金属制件, 可在涂覆前如 E-涂覆利用本发明工艺而不需磷化和铬化。可以利用本发明工艺使电解部件提高腐蚀性。还可使用本发明工艺在实际的不受限制的一系列最终应用中如传统的电镀工艺, 同时是可适应的野战勤务。例如本发明的含硅胶的涂层可用来制备抗腐蚀的金属制品, 它通常用锌作保护涂层, 如汽车车体和部件、谷粮仓、桥梁等许多最终应用。此外, 根据掺杂剂及其在矿物沉积层中的浓度, 本发明工艺可生产微电子薄膜, 如在金属和导电表面上, 以增强电/磁性 (如 EMI 屏蔽、降低接线盒磨损、降低由不同金属接触造成的腐蚀等) 和抗腐蚀性, 或抗紫外光和含臭氧环境如太空。

下面给出实施例以说明本发明涉及的特定方面, 但这些实施例不限定本发明的范围。

实施例

本发明工艺使用的第一和第二种介质由下列实施例阐明, 这里进行前述的阴极工艺以获得二硅酸盐膜, 之后工作件放在无电流的槽中以在二硅酸盐上获得含硅胶的膜。在市场上可购买到的和实验室规模的管槽中进行这些例子。工作件包括圆柱状部件, 它已被碱性的锌电镀。

实施例 1

将处理工作件暴露在乙酸铅中进行二硅酸盐和硅胶膜的完整性测试。任一暴露或未涂覆锌将与乙酸铅反应形成视觉可分辨的黑色物质。

常量:

阴极工艺槽温 $75 \pm 2^\circ\text{C}$

镀液组成: 10wt%硅酸钠 ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3:22$) 在去离子水中

阴极处理后 120°C 干燥 6 分钟

去离子水清洗
120℃干燥 2 分钟

A 组

序号	电流(A)	电 流 密 度 (ASI)	电压(V)	时间(sec)	后处理
A1	5.0	1.0	8	45	无
A2	4.8	0.96	8	45	无
A3	4.8	0.96	8	45	水
A4	4.8	0.96	8	45	水
A5	4.7	0.94	8	45	氢氧化钠
A6	4.7	0.94	8	45	氢氧化钠

5

B 组

序号	电流(A)	电 流 密 度 (ASI)	电压(V)	时间(min)	后处理
B1	0.35	0.07	~2.5	15	无
B2	0.35	0.07	~2.5	15	无
B3	0.35	0.07	~2.5	15	水
B4	0.35	0.07	~2.5	15	水
B5	0.35	0.07	~2.5	15	氢氧化钠
B6	0.35	0.07	~2.5	15	氢氧化钠

乙酸铅暴露结果

A1-5%黑斑

10

A2-5%黑斑

A3-33%黑斑

A4-33%黑斑

A5-无黑斑（在 NaOH 中，部件略微发黑，在乙酸铅中无变化）

A6-无黑斑（在 NaOH 中，部件略微发黑，在乙酸铅中无变化）

15

B1-5%黑斑

B2-33%黑斑

B3-90%黑斑

B4-5%黑斑

B5-100%黑斑（在 NaOH 中，部件略微发黑，在乙酸铅中变黑）

B6-100%黑斑（在 NaOH 中，部件略微发黑，在乙酸铅中变黑）

5 试验现象：

A 组生产的涂层用沸水部分剥离，但用沸腾的 5%NaOH 无剥离（部件发黑，但乙酸铅对其无影响）。

B 组生产的涂层更多的与乙酸铅反应（5%和 33%黑斑：5%和 5%黑斑）

10 实施例 2

该实施例阐明了氯化物对阴极硅酸盐镀液（10wt%PQ 公司提供的 N 级硅酸钠，其中 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3:22$ ）的影响。在传统的和市场上可买到的转鼓体系将工作件暴露于阴极工艺。确保工作件在阴极工艺之后和干燥之前在镀液中保持一定的时间以增强富含硅胶的准矿物膜在二硅酸盐膜上形成。这些工作件在无电流的镀液中旋转。

15

常量：

碱性锌电镀工作件

阴极槽参数：8V，45 秒，75℃，约 7~8Amps

后阴极处理槽：120℃干燥 6 分钟—去离子水清洗—120℃干燥 2 分钟

20

工件在下表所示的工艺下进行处理，阴极槽中分别添加 100ppm、500ppm、1000ppm 的氯化钠和氯化锌。溶解在阴极槽中的氯化钠没有造成凝胶形成。氯化锌在阴极槽中立即形成凝胶，但由含此化合物溶液形成的涂层比盐喷射的要差。超声搅拌含氯化锌的溶液，然后电磁搅拌，这样生产的镀液呈银白色。

25

添加氯化物镀液和继续旋转对盐喷射性能的影响：

产品序号	Cl	Cl源	搅拌*	温度℃	电压	电流密度	无电流的 镀液中旋 转**	8 小时盐喷射— ASTM B117
I	100ppm	氯化钠	否	78	8	7.0	否	25%WC
II	A	氯化钠	是	77	8	7.0	否	25%WC
III	A	氯化锌	否	78	8	7.0	否	25%WC
IV	A	氯化锌	是	79	8	7.2	否	25%WC
V	A	氯化锌	否	79	8	6.8	是	33%WC
VI	A	氯化锌	是	79	8	7.0	是	40%WC
VII	500ppm	氯化钠	否	74	8	7.2	否	33%WC
VIII	A	氯化钠	是	75	8	7.6	否	33%WC
IX	A	氯化锌	否	78	8	6.2	否	5%WC
X	A	氯化锌	是	77	8	5.8	否	15%WC
XI	A	氯化锌	否	78	8	6.2	是	25%WC
XII	A	氯化锌	是	82	8	6.0	是	25%WC
XIII	1000ppm	氯化钠	否	74	8	8.0	否	3%WC
XIV	A	氯化钠	是	74	8	8.0	否	20%WC
XV	A	氯化锌	是	76	8	8.4	否	10%WC
XVI	A	氯化锌	否	80	8	6.2	否	10%WC
XVII	A	氯化锌	是	82	8	5.8	是	10%WC
XVIII	A	氯化锌	是	82	8	5.0	是	20%WC

*电解过程中电磁搅拌

**两个工作件一起放入在有约 100ml 溶液的塑料烧杯中旋转 2 分钟。

120℃干燥 6 分钟，去离子水清洗，120℃干燥 2 分钟。

5 WC=white crust 白色硬皮

实施例 3

该实施例说明处理镀锌铆钉在含有硅酸钠（ SiO_2 和 Na_2O 有两种比例）的第一种电解介质（镀液 1）和含硅胶的第二种介质（镀液 2）。S1 到 S6 列出了依据 ASTM B-117 测试时（NSS 或中性盐喷射）白锈腐蚀物质第一次出现的时间。处理结果列在下表。该表说明通过选择合适的第一、第二种介质和干燥温度可以获得抗腐蚀性的提高。

NSS 组	预处 理	镀液 1 温度	镀液 1 年限	镀液 2 温度	镀液 2 时间	镀液 2 旋转	S1	S2	S3	S4	S5	S6	平 均 NSS
1	否	10%N	55				48	72	72	72	72		67.2
1A	否	10%N	55	75	12	4	288	360	288	360	288	72	276
2	否	10%D	55				48	48	24	24	48	24	36
2A	否	10%D	55	55	12	20	48	72	72	72	72	48	64
2B(CD0.022 ASI 1min)	否	10%D	55				96	48	144	48	48		76.8
2C(CD0.022 ASI 1min)	否	10%D	55	55	12	20	144	72	144	144	192	192	148
3	否	10%N	75				192	144	72	72	216	144	140
3A	否	10%N	75	75	12	4	72	72	72	96	72	96	80
3B	否	无	无	75	12	4	192	192	96	96	96	120	132
4	否	25%D	55				72	48	48	24	24	48	44
4A	否	25%D	55	55	12	20	96	96	120	72	72	72	88
5	否	10%D	55				48	48	48	24	24	24	36
5A	否	10%D	55	75	2	20	144	48	72	72	72	72	80
8	否	10%N	55				72	72	288	96	264	96	148
8A	否	10%N	55	75	2	20	240	216	312	288	72	168	216
8B	否	无	无	75	2	20	192	192	192	192	192	192	192
9	是	25%D	55				48	48	48	24	24	24	36
9A	是	25%D	55	75	2	4	288	312	24	312	120	192	208
10	否	17.5%D	75				48	144	168	48	120	168	116
10A	否	17.5%D	75	75	2	4	312	264	72	240	312	72	212
11	是	10%N	75				48	120	96	72	48		76.8
11A	是	10%N	75	55	2	20	168	72	120	168	96	168	132
12	否	10%D	75				24	48	24	24	48	24	32

NSS 组	预 处 理	镀 液 1 温 度	镀 液 1 年 限	镀 液 2 温 度	镀 液 2 时 间	镀 液 2 旋 转	S1	S2	S3	S4	S5	S6	平 均 NSS
12A	否	10%D	75	55	2	20	144	96	120	336	168	96	160
12B(CD0.022 ASI (0.58A) 1min)	否	10%D	75				72	48	24	48	24		43.2
12C (CD0.022 ASI (0.58A) 1min)	否	10%D	75	55	2	20	144	168	144	120	72	48	116
13	是	10%D	55				96	24	48	48	72	72	60
13A	是	10%D	55	55	2	4	48	48	96	192	120		100.8
15	是	17.5%D	55				24	24	24	48	48	48	36
15A	是	17.5%D	55	75	12	20	264	120	312	312	312	168	248
17	是	10%N	55				72	168	96	72	72	72	92
17A	是	10%N	55	55	12	4	96	168	96	72	72	168	112
17B	是	无	无	55	12	4	192	192	144	96	48	192	144
18	是	25%D	75				168	24	72	96	48	72	80
18A	是	25%D	75	75	2	20	48	144	144	96	72	48	92
19 (1min,058-060A@4V-0.022ASI)	是	10%D	55				24	24	24	48	48	24	32
20 (1min,028-030A@3V-0.011ASI)	是	10%D	55				48	24	48	96	96	24	56
21(2min,0.6Amp-0.022ASI)	??	5%D	55				24	72	72	24	96	48	56
22(1min,0.6Amp-0.022ASI)	??	5%D	55				24	24	24	24	24	24	24
23							24	24	(两个样品)				24
24							24	24	24	24	24	24	24
25							24	24	24	24	24	24	24

NSS 组	预 处 理	镀 液 1 温度	镀 液 1 年限	镀 液 2 温度	镀 液 2 时间	镀 液 2 旋转	S1	S2	S3	S4	S5	S6	平 均 NSS
注:													
A-	镀液 1: 4min, 0.045A/in ² ,横电流, 在旋转筒中 (6 英寸长, 直径为 3 英寸)												
B-	D-一级硅酸钠导电性很好, 因此在横电流下电压较低。												
C-	干燥 1: 120°C, 20min, 将水抖落。确保制作在筐中充分干燥, 允许空气自由流动												
D-	干燥 2: 同干燥 1。												
E-	在镀液 1 和镀液 2 之间不清洗。												
F-	镀液 2 “旧” = 浊度系数在 900—1000NTU, 镀液 2 “中等” = 浊度系数在 200—400NTU, 镀液 2 “新” = 浊度系数约 10NTU												
通过在镀液 1 中处理进行控制,													
		24	24	24	48	4	48	48	48	48	72	72	
						1							
		72	120	120	120	2	120	144	144	144	144	144	
平均值=												87 小时	

用市场上可买到的浊度计 (LaMotte model 2020) 测量浊度系数。利用观察光线反相散射的廷德尔效应测定浊度。用同样的方法测定滤过的浊度, 只是溶液滤过 1.2 微米的过滤纸。

实施例 4

该实施例说明无电的包含还原剂的第一种介质和含硅胶的第二种介质。第二种介质减少或消除了与第一种介质接触后在表面形成的微孔。

5 第一种介质含有水、硅酸钠（N 级， $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3 : 22$ ）和硼氢化钠。水与硅酸钠的比例为 3: 1。锌板（ACT 提供的）用碱清洗，浸没在第一种介质里，基本上与申请号为 10/211,051 的美国专利的实施例一致，这里列为参考文献。

将锌板干燥以脱除水份（约 120°C ），清洗以取出表面上任何水溶性物质，再干燥。如图 1 为扫描电镜的显微照片，示出在第一种介质中处理的锌板表面。图 1 说明表面有微裂纹。

10 之后将板暴露在含水和硅胶的第二种介质中（80wt%的去离子水，20wt%的 Ludox®AM30）。在浸入和搅拌第二锌板前将第二种介质加热到 80°C 约 1 分钟。将板从第二种介质移出，在空气中干燥约 5 秒，在烘箱中 120°C 干燥 4 分钟，用自来水清洗 15 秒。如图 2 所示，为图 1 所示的板在第二种介质里处理后的扫描电镜显微照片，微裂纹基本消除。

15

实施例 5

该实施例说明含电解过程的第一种介质，这里金属表面在接触无电的第二种介质前先干燥。下表列出了第一种介质、第二种介质的组成和后干燥处理的工艺条件。

金属表面	测试的镀锌铆钉（0.75 英寸×1.0 英寸）
第一种介质	小旋转筒，10 分钟， 75°C ，10% N 级硅酸钠（ $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3 : 22$ ）
第二种介质	10wt%N 级硅酸钠（ $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3 : 22$ ）
第一种介质中的电流密度	0.045amps/in ² , (1.7amps for 20 个铆钉，1.84in ²)
第二种介质后的干燥条件	120°C ，对流式烘箱，10 分钟

20

该实施例处理的金属表面抗腐蚀性用 ASTM B-117（盐喷射）进行评价。可以获得大于 140 小时的盐喷射，在白锈腐蚀制品前。

已经描述了本发明的有关特定方面。这些方面可以单独使用或结合使用。在阅读

和理解该说明书的基础上可以进行修改和变化。可以预期的是这些修改和变化全部都是落入所附的权利要求或其等同物的范围之内。

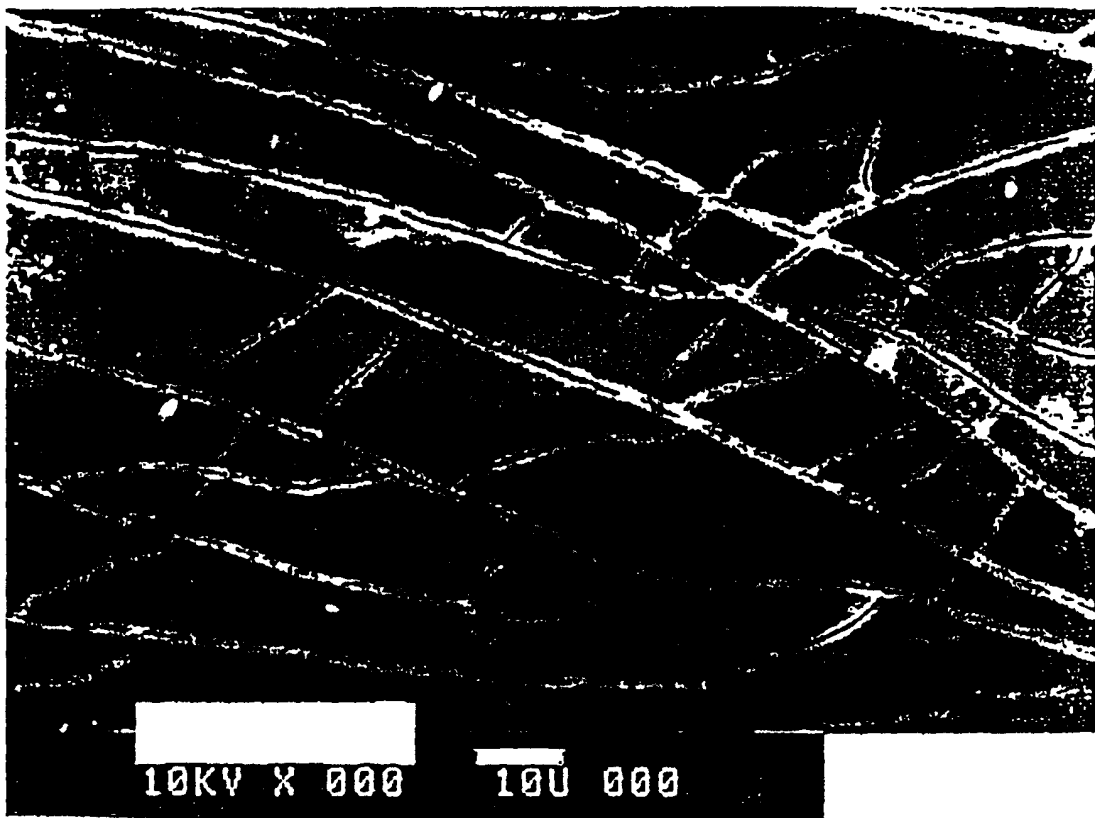


Figure 1



Figure 2