



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108350598 A

(43)申请公布日 2018.07.31

(21)申请号 201680064003.9

伊藤保裕 本乡亚弓

(22)申请日 2016.10.24

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(30)优先权数据

利商标事务所 11038

62/249,079 2015.10.30 US

代理人 李玲

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2018.04.27

C25D 11/14(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C25D 11/12(2006.01)

PCT/US2016/058529 2016.10.24

C25D 11/08(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C25D 11/10(2006.01)

W02017/074877 EN 2017.05.04

C25D 9/04(2006.01)

(71)申请人 苹果公司

权利要求书5页 说明书33页 附图36页

地址 美国加利福尼亚

(72)发明人 建部正成 大岛贵弘

J·R·阿卡纳 J·A·库兰

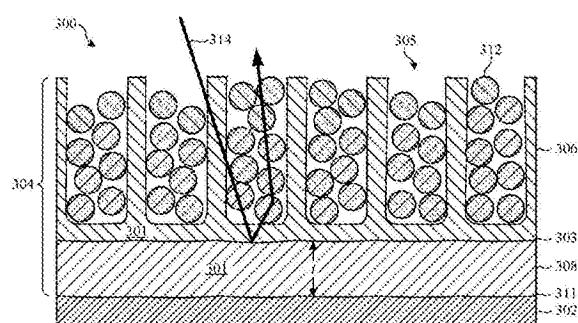
中岸丰 片山顺一 原健二

(54)发明名称

具有增强特征的阳极膜

(57)摘要

本发明公开了一种用于提供增强的阳极膜的阳极化技术。根据一些实施方案，使用阻隔层平滑化操作来使阳极膜和底层金属基底之间的界面平坦。根据一些实施方案，该方法涉及将具有约20纳米或更大粒径的颜料沉积到阳极膜中。根据一些实施方案，该阳极膜具有多个金属氧化物层。第一层可提供耐划伤性和耐化学性，并且第二层可提供对入射光进行漫反射并向阳极膜提供白色外观的光漫射孔结构。根据一些实施方案，该阳极膜具有致密多孔层和增厚的阻隔层。该多孔层可充当阳极膜的装饰部分并具有在其注入着色剂的孔。与传统阳极膜相比，该增厚的阻隔层可使阳极膜内的与高性能铝合金的合金元素相关联的缺陷分布在较大的无孔膜中，从而减少腐蚀诱导剂到达高性能铝合金的机会。该方法可用于形成消费产品的美观的涂层，诸如用于电子产品的外壳。



1. 一种对阳极膜进行着色的方法,所述阳极膜包括阻隔层上方的多孔层,所述方法包括:

对所述阳极膜的孔的孔末端和所述阻隔层与所述多孔层之间的界面表面进行平滑化;以及

在所述多孔层的孔内沉积颜料。

2. 根据权利要求1所述的方法,还包括使用阳极化过程来形成所述阳极膜,其中在形成所述阳极膜之前,

对金属基底进行抛光,使得所述金属基底在阳极化之前具有均匀金属表面。

3. 根据权利要求1所述的方法,还包括加宽所述孔,以允许更多的颜料沉积在所述孔内。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述颜料具有至少20纳米的直径。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中对所述界面表面进行平滑化包括:

在非成孔电解质中对所述阳极膜进行电解。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述非成孔电解质包含硼酸钠或硼酸。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述电解涉及使用大于约50伏的电压。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中对所述界面表面进行平滑化包括:

增加所述阻隔层的厚度,其中所述阻隔层的所述厚度增加到通过薄膜干涉向所述阳极膜添加着色色调的预先确定的厚度。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述颜料由氧化钛构成,从而给予所述阳极膜白色外观。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述颜料由碳黑构成,从而给予所述阳极膜黑色外观。

11. 一种金属制品,包括:

金属基底;和

阳极膜,所述阳极膜覆盖所述金属基底,所述阳极膜包括:

多孔层,所述多孔层具有在其中注入有颜料的孔,和

阻隔层,所述阻隔层被定位在所述多孔层与所述金属基底之间,其中所述阻隔层与所述金属基底之间的界面表面足够平滑以将入射到所述阳极膜的顶表面的光朝向所述孔内的所述颜料引导。

12. 根据权利要求11所述的金属制品,其中所述阻隔层的厚度大于约150纳米。

13. 根据权利要求11所述的金属制品,其中所述颜料由氧化钛构成以向所述阳极膜赋予白色外观,或由碳黑构成以向所述阳极膜赋予黑色外观。

14. 一种用于电子设备的壳体,所述壳体包括:

金属基底;和

阳极膜,所述阳极膜覆盖所述金属基底,所述阳极膜包括:

多孔层,所述多孔层具有在其中设置有颜料的孔,和

阻隔层,所述阻隔层被定位在所述多孔层与所述金属基底之间,其中所述阻隔层具有大于约150纳米的厚度。

15. 根据权利要求14所述的壳体,其中所述阻隔层的厚度介于约150纳米和500纳米之

间。

16. 根据权利要求14所述的壳体，其中所述颜料由氧化钛构成，从而给予所述阳极膜白色外观。

17. 根据权利要求16所述的壳体，其中所述阳极膜内的氧化钛的重量%大于约1.0重量%。

18. 根据权利要求17所述的壳体，其中所述阳极膜内的氧化钛的重量%介于约1.5和约30之间。

19. 根据权利要求14所述的壳体，其中所述颜料由碳构成，从而给予所述阳极膜黑色外观。

20. 根据权利要求14所述的壳体，其中所述多孔层的厚度介于约6微米和20微米之间。

21. 一种形成白色外观金属氧化物膜的方法，所述方法包括：

通过在第一电解质中对基底进行阳极化来形成所述金属氧化物膜的第一层；以及

通过在不同于所述第一电解质的第二电解质中对所述基底进行阳极化来形成所述金属氧化物膜的第二层，其中所述第二层比所述第一层更多孔并具有对入射到所述金属氧化物膜的外表面的可见光进行漫反射的孔壁表面，以便向所述金属氧化物膜赋予所述白色外观。

22. 根据权利要求21所述的方法，还包括通过在非成孔电解质中对所述基底进行阳极化来对所述金属氧化物膜的阻隔层进行平滑化，其中所述阻隔层具有不超过所述阻隔层的厚度的约6%的轮廓变化。

23. 根据权利要求22所述的方法，其中所述阻隔层的所述厚度介于约150nm和800nm之间。

24. 根据权利要求22所述的方法，其中所述非成孔电解质包括以下各项中的至少一者：硼酸、硼砂、五硼酸铵八水合物、四硼酸铵四水合物、己二酸、己二酸铵、酒石酸铵、柠檬酸、马来酸、乙醇酸、邻苯二甲酸、碳酸钠、硅酸、或氨基磺酸。

25. 根据权利要求21所述的方法，其中所述第一电解质包括草酸或硫酸，并且所述第二电解质包括磷酸。

26. 根据权利要求21所述的方法，其中所述白色外观金属氧化物膜被表征为具有至少80的L*值、介于约-3和约+6之间的b*值、以及介于约-3和约+3之间的a*值。

27. 根据权利要求21所述的方法，其中所述白色外观金属氧化物膜被表征为具有至少约70的W₁₀值和不大于约10的Δ L*值。

28. 一种具有白色外观的阳极化基底，包括：

阳极涂层，所述阳极涂层包括：

第一金属氧化物层，所述第一金属氧化物层具有与所述阳极化基底的外表面对应的外表面；和

第二金属氧化物层，所述第二金属氧化物层邻近所述第一金属氧化物层，其中所述第二金属氧化物层比所述第一金属氧化物层更多孔并具有对入射到所述阳极涂层的外表面的可见光进行漫反射的孔壁表面，以便向所述阳极涂层赋予所述白色外观。

29. 根据权利要求28所述的阳极化基底，其中所述阳极涂层具有至少75的W₁₀值。

30. 根据权利要求28所述的阳极化基底，其中所述阳极涂层的阻隔层的厚度介于约150

纳米和约800纳米之间。

31. 根据权利要求28所述的阳极化基底，其中所述阳极涂层具有约150HV或更高的硬度值。

32. 根据权利要求28所述的阳极化基底，其中所述第一金属氧化物层具有约3微米或更大的厚度，并且所述第二金属氧化物层具有约2微米或更大的厚度。

33. 根据权利要求28所述的阳极化基底，其中所述阳极涂层的阻隔层具有不超过所述阻隔层的厚度的约6%的轮廓变化。

34. 根据权利要求28所述的阳极化基底，其中所述阳极化基底具有80或更高的L*值。

35. 根据权利要求28所述的阳极化基底，其中所述阳极化基底具有介于约-3和约+6之间的b*值。

36. 根据权利要求28所述的阳极化基底，其中所述阳极化基底具有介于约-3和约+3之间的a*值。

37. 一种用于电子设备的壳体，所述壳体包括：

铝合金基底；和

设置在所述铝合金基底上的具有白色外观的阳极涂层，所述阳极涂层包括：

第一金属氧化物层，

第二金属氧化物层，所述第二金属氧化物层邻近所述第一金属氧化物层，其中所述第二金属氧化物层孔壁结构对入射可见光进行漫反射，和

阻隔层，所述阻隔层被定位在所述第二金属氧化物层和所述铝合金基底之间，其中所述阻隔层的厚度介于约150纳米和约800纳米之间。

38. 根据权利要求37所述的壳体，其中所述阻隔层的所述厚度为所述阳极涂层的总厚度的至少约6%。

39. 根据权利要求37所述的壳体，其中所述阳极涂层具有80或更高的L*值、介于约-3和约+6之间的b*值、以及介于约-3和约+3之间的a*值。

40. 根据权利要求37所述的壳体，其中所述阳极涂层具有至少75的W₁₀值。

41. 一种对铝合金基底进行阳极化的方法，所述方法包括：

通过在第一电解质中对所述铝合金基底进行阳极化来在所述铝合金基底上形成金属氧化物膜，所述金属氧化物膜包括多孔层和阻隔层；以及

通过在不同于所述第一电解质的第二电解质中对所述铝合金基底进行阳极化来增加所述阻隔层的厚度层，其中所述阻隔层的最终厚度在约50纳米至约500纳米之间的范围内，其中所述多孔层包括具有在约10纳米至约30纳米之间的范围内的直径的孔。

42. 根据权利要求41所述的方法，其中所述铝合金基底上的所述金属氧化物膜的硬度为约200HV或更高。

43. 根据权利要求41所述的方法，其中所述第一电解质包括硫酸、草酸、或硫酸和草酸的混合物。

44. 根据权利要求41所述的方法，其中所述第二电解质包括以下各项中的至少一者：Na₂B₄O₅ (OH)₄ • 8H₂O (硼酸钠或硼砂)、H₃BO₃ (硼酸)、C₄H₆O₆ (酒石酸)、(NH₄)₂O • 5B₂O₃ • 8H₂O (五硼酸铵八水合物)、(NH₄)₂B₄O₇ • 4H₂O (四硼酸铵四水合物)、或C₆H₁₀O₄ (己二酸或肥酸)。

45. 根据权利要求41所述的方法，其中所述多孔层的厚度介于约6微米和约30微米之

间。

46. 一种阳极化部件,包括:

铝合金基底;和

阳极膜,所述阳极膜设置在所述铝合金基底上,所述阳极膜包括:

外部氧化物层,所述外部氧化物层具有与所述阳极化部件的外表面对应的外表面,其中所述外部氧化物层包括具有在约10纳米至约30纳米之间的范围内的直径的孔,和

阻隔层,所述阻隔层被定位在所述外部氧化物层和所述铝合金基底之间,其中所述阻隔层的厚度在约50纳米至约500纳米之间的范围内。

47. 根据权利要求46所述的阳极化部件,其中所述孔具有在约10纳米至约20纳米之间的范围内的直径。

48. 根据权利要求46所述的阳极化部件,其中所述孔由具有在约10纳米至约30纳米之间的范围内的厚度的孔壁来限定。

49. 根据权利要求46所述的阳极化部件,其中所述铝合金基底包括7000系列铝合金或2000系列铝合金。

50. 根据权利要求46所述的阳极化部件,其中所述铝合金基底包括至少4.0重量%的锌和至少0.5重量%的铜。

51. 根据权利要求46所述的阳极化部件,其中所述外部氧化物层的厚度在约6微米至约30微米之间的范围内。

52. 根据权利要求46所述的阳极化部件,其中所述阳极膜具有约200HV或更高的硬度值。

53. 根据权利要求46所述的阳极化部件,其中所述阳极膜具有掺入其中的黑色染料,其中在根据ASTM B117标准的盐雾试验之后或在根据ASTM D1141-98标准的海水试验之后,所述阳极膜的L*值变化不超过9。

54. 一种用于电子设备的壳体,所述壳体包括:

铝合金基底,所述铝合金基底具有至少4.0重量%的锌;和

阳极涂层,所述阳极涂层设置在所述铝合金基底上,所述阳极涂层包括:

外部氧化物层,所述外部氧化物层具有带有在约10纳米至约30纳米之间的范围内的直径的密封孔,和

阻隔层,所述阻隔层被定位在所述外部氧化物层和所述铝合金基底之间,其中所述阻隔层的厚度在约30纳米至约500纳米之间的范围内。

55. 根据权利要求54所述的壳体,其中所述外部氧化物层的厚度在约6微米至约30微米之间的范围内。

56. 根据权利要求54所述的壳体,其中如从所述阳极涂层的外表面测量的所述阳极涂层具有约200HV或更高的硬度值。

57. 根据权利要求54所述的壳体,其中所述孔具有从约10纳米和约20纳米的范围内的直径。

58. 根据权利要求54所述的壳体,其中所述孔由具有从约10纳米至约30纳米的范围内的厚度的孔壁来限定。

59. 根据权利要求54所述的壳体,其中所述铝合金基底具有至少5.4重量%的锌。

60. 根据权利要求54所述的壳体，其中所述铝合金基底包括至少0.5重量%的铜。

具有增强特征的阳极膜

技术领域

[0001] 本发明所述的实施方案涉及着色阳极化膜和形成着色阳极化膜的方法。更具体地，方法涉及用于提供高度不透明的着色阳极化膜的技术。

背景技术

[0002] 阳极化是一种使在金属表面上自然形成的保护性氧化物变厚的电化学过程。阳极化过程涉及将金属表面的一部分转换成阳极膜。因此，阳极膜变成金属表面的整体部分。阳极膜由于其硬度可为底层金属提供耐腐蚀性和磨损保护。此外，阳极膜可增强金属表面的外观。例如，阳极膜具有可注入染料以向阳极膜赋予期望颜色的多孔微结构。

[0003] 然而，用于对阳极膜进行着色的常规方法不能实现具有不透明且饱和着色的外观的阳极膜。具体地，通常可通过染色的阳极膜看到底层金属基底，使得阳极化基底看起来具有浅灰色或金属外观。因此，使用常规阳极膜着色技术不可能获得真正不透明的着色阳极膜—特别是当试图获得纯净且不透明的白色时。相反，用于生产白色着色膜的常规技术使膜呈现出灰白色、哑灰色、或透明白色。与期望的纯净且不透明的白色相比，这些接近白色的阳极膜可能显得单调且不美观。

发明内容

[0004] 本文描述了涉及阳极化膜和用于形成阳极化膜的方法的各种实施方案。

[0005] 根据一个实施方案，描述了一种对阳极膜进行着色的方法。阳极膜包括阻隔层上方的多孔层。该方法包括对阻隔层和金属基底之间的界面表面进行平滑化。该方法还包括在阳极膜的多孔层的孔内沉积颜料。

[0006] 根据另一个实施方案，描述了一种金属制品。该金属制品包括金属基底。该金属制品还包括覆盖金属基底的阳极膜。该阳极膜包括具有在其中注入有颜料的孔的多孔层。该阳极膜还包括被定位在多孔层和金属基底之间的阻隔层。阻隔层与金属基底之间的界面表面足够平滑以将入射到阳极膜的顶表面的光朝向孔内的颜料引导。多孔层的孔的底部也可以是平滑的。

[0007] 根据又一实施方案，描述了一种用于电子设备的壳体。该壳体包括金属基底和覆盖金属基底的阳极膜。该阳极膜包括具有其中带有颜料的孔的多孔层。该阳极膜还包括被定位在多孔层和金属基底之间的阻隔层。阻隔层的厚度大于约150纳米。

[0008] 根据一个实施方案，描述了一种形成白色外观金属氧化物膜的方法。该方法包括通过在第一电解质中阳极化基底形成金属氧化物膜的第一层。该方法还包括通过在不同于第一电解质的第二电解质中阳极化基底形成金属氧化物膜的第二层。第二层比第一层更多孔，并且具有孔壁表面，该孔壁表面漫反射入射到金属氧化物膜的外表面的可见光从而赋予金属氧化物膜白色的外观。

[0009] 根据另一个实施方案，描述了一种具有白色外观的阳极化基底。该阳极化基底具有阳极涂层，该阳极涂层包括第一金属氧化物层，该第一金属氧化物层具有对应于阳极化

基底的外表面的外表面。该阳极涂层还包括邻近第一金属氧化物层的第二金属氧化物层。第二金属氧化物层比第一金属氧化物层更多孔，并且具有孔壁表面，该孔壁表面漫反射入射到阳极涂层外表面的可见光从而赋予阳极涂层白色的外观。

[0010] 根据又一实施方案，描述了一种用于电子设备的壳体。该壳体包括铝合金基底。该壳体还包括设置在铝合金基底上的具有白色外观的阳极涂层。该阳极涂层具有第一金属氧化物层、邻近第一金属氧化物层的第二金属氧化物层和阻隔层。第二金属氧化物层的孔壁结构对入射可见光进行漫反射。该阻隔层定位在第二金属氧化物层和铝合金基底之间，其中该阻隔层的厚度在约150纳米和约800纳米之间。

[0011] 根据一个实施方案，描述了一种阳极化铝合金基底的方法。该方法包括通过在第一电解质中阳极化铝合金基底而在铝合金基底上形成金属氧化物膜。该金属氧化物膜包括多孔层和阻隔层。该方法还包括通过在不同于第一电解质的第二电解质中阳极化铝合金基底来增加阻隔层的厚度。阻隔层的最终厚度在约30纳米至500纳米之间的范围内—在一些情况下，在约50纳米至约500纳米之间的范围内。该多孔层包括直径在约10纳米至约30纳米之间的范围内—在一些情况下在约10纳米至约20纳米之间的范围内的孔。在一些实施方案中，孔由厚度在约10纳米至约30纳米范围内的孔壁限定。

[0012] 根据另一个实施方案，描述了一种阳极化部件。该阳极化部件包括铝合金基底和设置在该铝合金基底上的阳极膜。该阳极膜包括外部氧化物层，该外部氧化物层具有与阳极化部件的外表面对应的外表面。该外部氧化物层包括直径在约10纳米至约30纳米范围内的孔。该阳极膜还包括设置在外部氧化物层与铝合金基底之间的阻隔层。阻隔层的厚度在约30纳米和500纳米之间的范围内—在一些情况，在约50纳米至约500纳米之间的范围内。

[0013] 根据又一实施方案，描述了一种用于电子设备的壳体。该壳体包括具有至少4.0重量%的锌—在一些情况下至少5.4重量%的锌的铝合金基底。该壳体还包括设置在铝合金基底上的阳极涂层。该阳极涂层包括具有由孔壁限定的密封孔的外部氧化物层。密封孔的直径在约10纳米至约30纳米的范围内—在一些情况，在约10纳米和约20纳米之间的范围内。该阳极涂层还包括设置在外部氧化物层与基底之间的阻隔层。阻隔层的厚度在约30纳米至500纳米之间的范围内—在一些情况，在约50纳米至约500纳米之间的范围内。

[0014] 下文将详细描述这些实施方案和其他实施方案。

附图说明

[0015] 本公开通过下面结合附图的具体描述将更易于理解，其中类似的附图标记表示类似的结构元件。

[0016] 图1示出了具有金属表面的设备的透视图，该金属表面可使用本文所述的阳极氧化物涂层来保护。

[0017] 图2示出了阳极化部件的横截面视图，其示出光如何能够被捕获在标准着色的阳极化膜内。

[0018] 图3A至图3D示出了根据一些实施方案的被着色的阳极化部件的横截面视图。

[0019] 图4示出了指示根据一些实施方案的用于形成阳极膜和对其进行着色的过程的流程图。

[0020] 图5A和图5B示出了根据一些实施方案的在阻隔层平滑化过程之前和之后的阳极

化部件的横截面的SEM图像。

[0021] 图6示出了具有金属表面的设备的透视图,该金属表面可使用本文所述的阳极氧化物涂层来保护。

[0022] 图7示出了阳极化部件的横截面视图,其示出阳极化部件可如何使用常规阳极化过程而具有半透明外观。

[0023] 图8A至图8E示出了根据一些实施方案的具有提供白色外观的多层结构的阳极化部件的横截面视图。

[0024] 图9示出了指示根据一些实施方案的用于形成具有白色外观的多层阳极膜的过程的流程图。

[0025] 图10A至图10C示出了根据一些实施方案的在形成多层阳极氧化物涂层的各个阶段的不同部件的SEM横截面图像。

[0026] 图11A至图11D和图12A至图12D示出了根据一些实施方案的指示阻隔层平滑化过程如何能够影响阳极膜结构的部件的SEM横截面图和顶视图图像。

[0027] 图13A至图13D示出了根据一些实施方案的如何使用圆偏振滤波器来确定部件(包括具有多层阳极膜的部件)的白度。

[0028] 图14A至图14B、图15A至图15B和图16A至图16B示出了根据一些实施方案的在阻隔层平滑化过程之前和之后的阳极膜的SEM图像,以示出阻隔层平滑化过程能够使阻隔层的界面表面平滑化的程度。

[0029] 图17示出了具有金属表面的设备的透视图,该金属表面可使用本文所述的阳极膜来保护。

[0030] 图18示出了阳极化部件的横截面视图,其示出在高性能合金上如何使用常规阳极化过程在阳极膜内引起缺陷。

[0031] 图19A至图19D示出了根据一些实施方案的具有增强的腐蚀性和美学特征的阳极化部件的横截面视图。

[0032] 图20示出了根据一些实施方案的指示用于形成金属氧化物涂层的过程的流程图。

[0033] 图21A和图21B示出了根据一些实施方案的在阻隔层增厚过程之前的阳极膜的TEM横截面图像。

[0034] 图22A和图22B示出了根据一些实施方案的在阻隔层增厚过程之后的图5A和图5B的阳极膜的TEM横截面图像。

[0035] 图23A和图23B分别示出了根据一些实施方案的在阻隔层增厚过程之前和之后的阳极膜的SEM横截面图像。

[0036] 图24至图28示出了在盐雾试验和海水试验之前和之后具有和不具有增厚的阻隔层的铝合金样本,指示用于保护底层基底免受腐蚀的增厚的阻隔层的有效性。

具体实施方式

[0037] 现在将具体地参考在附图中示出的代表性实施方案。应当理解,以下描述不旨在将实施方案限制于一个优选实施方案。相反,以下描述旨在涵盖如可被包括在如由所附权利要求书限定的所描述的实施方案的实质和范围内的另选方案、修改和等同物。

[0038] 颜料着色的阳极化膜

[0039] 本文描述了用于对阳极膜进行着色的过程。具体地，描述了用于增加沉积在阳极膜内的着色剂的颜色饱和度或强度的方法。在一些实施方案中，着色剂是与常规染料的粒度相比具有相对大的粒径的颜料。在一些情况下，颜料颗粒均具有约20纳米或更大的粒径。在一些实施方案中，颜料颗粒中的每一者均具有50纳米或更大的粒径。相对于具有较小直径的染料，较大的颜料颗粒可吸收和反射更多入射光并且为阳极膜提供更饱和的颜色。颜料的组成将取决于阳极膜的期望颜色。在一些实施方案中，使用氧化钛(TiO_2)颜料来为阳极膜提供白色外观。在一些实施方案中，使用炭黑着色剂来为阳极膜提供黑色外观。在一些情况下，阳极膜的孔在注入颜料颗粒之前被加宽以适应较大的颜料粒度。所得的着色阳极膜可具有约1重量%或更大—在一些情况下最多至约30重量%的着色剂。

[0040] 根据一些实施方案，该方法涉及使阳极膜内的阻隔层的界面表面变平滑。平滑化也可被描述为平坦化或产生更平的拓扑。阻隔层通常对应于在阳极化过程期间形成的阳极膜的无孔层。界面表面对应于阳极膜的多孔层和无孔阻隔层之间的阻隔层的表面。该界面表面通常具有粗糙表面，该粗糙表面具有由多孔层的弯曲孔末端引起的一系列扇形形状的半球形特征。该粗糙界面表面可捕获入射光并且防止一些光到达沉积在阳极膜的孔内的着色剂。本文所述的方法涉及使界面表面变平滑使得界面表面将入射光反射到着色剂上。平滑化过程也可使多孔层的孔末端(孔的底部)变平滑。平滑化可通过在基本上不溶解阳极膜相反促进平滑化并且在一些情况促进阻隔层的一定生长的溶液中电解阳极膜来实现。所得的阳极膜可具有更丰富和更饱和的颜色。

[0041] 本文参考了铝和铝合金基底的阳极化过程。然而应当理解，本文所述的方法可适用于多种其他合适的可阳极化金属基底中的任何一种，诸如钛、锌、镁、铌、锆、铪和钽的合金或它们的合适组合。如本文所用，除非另有规定，术语阳极化膜、阳极化涂层、阳极氧化物、阳极氧化物涂层、阳极膜、阳极层、阳极涂层、氧化物膜、氧化物层、氧化物涂层等可互换使用并且可指合适的金属氧化物材料。

[0042] 本文所述的方法非常适于为消费产品提供外观上吸引人的表面光洁度。例如，本文所述的方法可用于形成计算机、便携式电子设备、可穿戴电子设备和电子设备附件(诸如，由总部位于加利福尼亚州库比蒂诺市(Cupertino, California)的苹果公司(Apple Inc.)制造的那些)的外壳的耐用且美观的饰面。

[0043] 下面参考图1至图5B来讨论这些和其他实施方案。然而，本领域的技术人员将容易地理解，本文相对于这些附图所给出的详细描述仅出于说明性目的，而不应被理解为是限制性的。

[0044] 本文所述的方法可用于形成用于消费设备金属表面的耐用且美观的涂层。图1示出了可使用本文所述的方法制造的消费产品。图1包括便携式电话102、平板电脑104、智能手表106和便携式计算机108，每个设备都可包括由金属制成或具有金属部分的外壳。铝合金由于其重量轻并且能够阳极化和形成保护金属表面不被划伤的保护性阳极氧化物涂层，因而常常是理想的金属材料。阳极氧化物涂层可被着色以赋予金属外壳或金属区段期望的颜色，从而为产品线添加许多美学选项。

[0045] 常规的阳极氧化物着色技术涉及在阳极氧化物的孔内注入诸如有机染料的染料。尽管常规的阳极氧化物着色技术导致在金属表面添加了一种着色饰面，但该着色饰面仍保持金属外观。这是因为底层金属基底仍然可通过阳极氧化物观察到，使得阳极氧化物饰面

具有银色或灰色色调。使用常规染色技术产生不受底层金属基底颜色影响的纯色阳极氧化物饰面是困难的或不可能的。本文描述的是可为金属基底(诸如设备102、104、106和108的外壳上的金属基底)提供阳极氧化物饰面的着色技术,与常规染色技术相比,该饰面具有更丰富和饱和的颜色。

[0046] 图2示出了阳极化部件200的表面部分的横截面视图,其示出光可如何被捕获在标准着色的阳极化膜204内。部件200包括金属基底202和阳极膜204。阳极膜204可通过阳极化过程形成,由此将金属基底202的表面部分转换成对应的金属氧化物材料201。阳极膜204包括多孔层206和阻隔层208。多孔层206包括在阳极化过程期间形成的孔205。阻隔层208对应于定位在基底202和多孔层206之间的无孔层。阻隔层208像多孔层206一样由金属氧化物材料201制成,但不包括孔205。阻隔层208的界面表面203具有部分地由孔205的孔末端207限定的形状。具体地,曲形的孔末端207可导致界面表面203具有扇形几何结构或形状。在三个维度中,界面表面203可表征为具有一系列弯曲、半球形、杯状特征。

[0047] 孔205的尺寸将部分地取决于阳极化过程的过程条件。对于涉及在硫酸溶液中阳极化的II型阳极化过程,孔205的典型直径在数十纳米的标度内—通常小于约20纳米。孔205可填充有染料颗粒209(通常为有机染料颗粒),以赋予阳极膜204特定的颜色并且为部件200提供着色的饰面。染料颗粒209的直径小于孔205的直径,使得染料颗粒209可适配在孔205内。

[0048] 与着色阳极膜204相关的一个挑战是难以实现视觉饱和、丰富、高度不透明的颜色。这是因为阳极膜204的金属氧化物材料201可对可见光部分地透明。因此,底层金属基底202可通过阳极膜204可见。这可导致部件200呈现出来自注入的染料颗粒209的特定颜色以及具有来自底层基底202的金属外观,如从表面212观察到的。这可为部件200提供银色或灰色色调,这对于较浅色调的染料颗粒209可能更加明显。

[0049] 此外,入射到阳极膜204上的光由于阻隔层208的扇形界面表面203而被捕获在阳极膜204内。为了说明,入射到阳极膜204上的光线210可进入多孔层206并且被界面表面203的扇形特征局部散射。这意味着光线210不能到达并反射离开染料颗粒209,因此对向阳极膜204提供期望的颜色没有帮助。即,光线201被界面表面203的扇形拓扑捕集在阳极膜204内,从而使阳极膜204的外观变暗。

[0050] 本文所述的方法涉及使用不同类型的着色剂和/或改变阳极膜204的特征来提高沉积在孔205内的着色剂的有效性。在一些实施方案中,方法涉及使用颜料而不是常规的有机或无机染料作为着色剂。颜料可具有比染料颗粒209更大的粒径并且提供对阳极膜更好的覆盖范围。另选地或除此之外,该方法涉及使阻隔层208的界面表面203变平滑以增加到达染料颗粒209或其他类型着色剂的光的量。

[0051] 图3A至图3D示出了根据一些实施方案的经历阳极膜着色过程的部件300的表面部分的横截面视图。图3A示出了阳极化过程之后的部件300,其中金属基底302的一部分被转换成包括相应的金属氧化物材料301的阳极膜304。金属基底302可包括合金诸如铝合金,以提供良好的强度和结构耐久性。如果金属基底302为铝或铝合金,则金属氧化物材料301包括氧化铝。

[0052] 在一些实施方案中,阳极化过程在磷酸和/或草酸溶液中进行,这与硫酸溶液中的阳极化(例如,II型阳极化)相比可导致阳极膜304具有较宽的孔305。较宽的孔可容纳更多

着色剂和较大尺寸的着色剂颗粒，其优点将在下文中详细描述。更宽的孔也可通过使用比标准II型阳极化过程更高的阳极化电压来实现。电压将根据阳极化溶液的类型和其他过程参数而变化。在特定实施方案中，使用大于50伏特的施加电压。在一个实施方案中，使用磷酸溶液并且使用约150伏的电压。应当指出，阳极膜304的孔305太宽或者具有太多孔可影响阳极膜304的结构完整性。因此，在选择阳极化过程参数时应平衡这些考虑因素。

[0053] 在阳极化之前，可对金属基底302施加表面处理。例如，抛光操作可用于在金属基底302上形成高反射性表面，使得一旦被阳极化，金属基底302的表面311保持高反射性表面特性。在其他实施方案中，使用蚀刻（例如，酸性或碱性蚀刻）来在金属基底302上形成纹理化表面，其也可由表面311保持。下文将详细描述这些阳极化前表面处理中的每一者的优点。

[0054] 阳极膜304包括多孔层306和阻隔层308。多孔层包括孔305而阻隔层308基本上不含孔305。在一些实施方案中，多孔层的目标厚度在约6微米和20微米之间。阻隔层308定位在多孔层306和金属基底302之间，其中阻隔层308的界面表面303限定多孔层306和阻隔层308之间的交接区域。界面表面303部分地由孔末端307的形状限定。因此，弯曲的孔末端307可导致界面表面303具有一系列扇形特征，其在三个维度上对应于一系列杯状特征。如上文参考图2所述，该扇形界面表面303可捕获入射光。

[0055] 图3B示出了在任选的其中孔305被加宽以接纳更多着色剂的孔加宽过程之后的部件300。在一些实施方案中，孔加宽过程包括将阳极膜304暴露于采用相对弱的电压的酸性浴（例如，磷酸、硫酸、磺酸、草酸）的电解过程，其移除孔305周围的一些金属氧化物材料301。在一个特定实施方案中，使用浓度在约2%和30%之间的磷酸溶液。在一些实施方案中，施加电压的同时施加超声波。然而，应当指出，其他类型的溶液和技术也可使孔305加宽。

[0056] 所得的阳极膜304的特征在于具有的孔径D大于孔加宽过程之前的孔径d。如同上述阳极化过程一样，对于加宽孔305的程度应考虑多个因素。即可能期望尽可能地加宽孔305以容纳更多的着色剂并且由此增加阳极膜304内的着色剂的相对量。然而，在很大程度上加宽孔305可对阳极膜304的结构完整性产生负面影响。

[0057] 需注意，阳极化过程（图3A）的过程条件可取决于是否执行孔加宽过程。例如，在特定实施方案中，使用约30V至80V左右的电压在草酸溶液（例如，在约20°C至约40°C下保持约30g/L至约50g/L的浓度）中执行阳极化过程。这种草酸阳极化过程可导致孔径d小于使用磷酸溶液的类似过程的孔径。然而，在此类草酸阳极化过程之后执行的孔加宽可导致产生与不含孔加宽过程的磷酸阳极化过程相比相同或更宽的孔径D。另外，与不含孔加宽过程的磷酸阳极化过程相比，草酸阳极化和孔加宽过程可产生结构更合理的阳极膜304。

[0058] 图3C示出了在执行阻隔层平滑化过程之后的部件300，其中阻隔层308的界面表面303被平滑化。另外，与平滑化过程之前的弯曲形状相比，孔末端307的形状可变得平滑化和平坦。在一些实施方案中，平滑化过程包括将部件300暴露于其中部件300在促进阳极膜生长而基本上不促进阳极膜溶解的溶液（即非成孔电解质）中充当阳极的电解过程。在一些实施方案中，该溶液包含硼酸钠（硼砂）、硼酸、和酒石酸溶液中的一者或者者。以下参考图4来描述其他合适的溶液。在一些实施方案中，该溶液包含介于约10g/L至20g/L之间的硼酸钠并且具有约9的pH。在一些实施方案中，该溶液包含介于约10g/L和20g/L之间的硼酸并且具

有约6的pH。溶液的温度可不同。在一些实施方案中，该溶液保持在约25摄氏度下。在一些实施方案中，施加约100伏和400伏之间的交流电(AC)。在一些实施方案中，施加约100伏和200伏之间的直流电(DC)。电压可根据其他过程参数而变化—在一些实施方案中，电压介于约50伏和400伏之间。结果是界面表面303的扇形凸起变平坦或部分变平坦。

[0059] 类似于阳极化过程，部件300充当阳极并且金属基底312的另一部分被转换成金属氧化物材料301。因此，阻隔层平滑化过程可与阻隔层308的增厚相结合。在一定程度上，界面表面303平滑化的量可与阻隔层308增厚的量成比例。可使用横截面样本的扫描电子显微镜(SEM)图像来测量阻隔层308的厚度t，其将在下文参考图5A和图5B进行描述。在一些实施方案中，在阻隔层平滑化过程之前阻隔层308的厚度t为约110纳米或更小，并且在阻隔层平滑化过程之后阻隔层308的厚度t大于约150纳米。在一些实施方案中，阻隔层308生长至介于约150纳米和500纳米之间的厚度t。需注意，平滑化过程(图3C)可在孔加宽过程(图3B)之前或之后执行。然而，在一些情况下，平滑化过程在孔加宽过程之后执行，因为这样做会产生更平滑的阻隔层308。

[0060] 阻隔层308的增厚也可用于产生与阳极膜304和部件300的最终感知颜色有关的一些优点。例如，可调节阻隔层308的厚度以与入射光产生干涉效应，从而向阳极膜304添加预先确定的感知色调。此类干涉着色效应在专利申请14/312,502中有详细描述，该专利申请全文以引用方式并入本文。需注意，针对专利申请14/312,502中描述的特定干涉着色效应，在优化界面表面303的平滑度时，在电解过程期间通常使用比用于调节阻隔层308的厚度的电压更高的电压可能是有益的。

[0061] 图3D示出了着色剂颗粒312沉积在孔305内之后的部件300。由于界面表面303的扇形或杯形几何结构已被削减并变平坦，先前已被捕获在阳极膜304内的入射光反射离开界面表面303并且反射到着色剂颗粒312上。为了说明，入射到阳极膜304上的光线314可进入多孔层306，离开界面表面303反射到着色剂颗粒312上，并且未被着色剂颗粒312吸收的光线314的一部分被反射出阳极膜304，在此处被感知为颜色。即，平滑化的界面表面303足够平滑，以将光线314朝向着色剂颗粒312引导。如果着色剂颗粒312主要反射与蓝色对应的可见光波长的光，则着色剂颗粒312将呈现为蓝色。如果着色剂颗粒312吸收基本上所有可见波长的光，则着色剂颗粒312将呈现为黑色。类似地，如果着色剂颗粒312反射基本上所有可见波长的光，则着色剂颗粒312将呈现为白色。在一些情况下，着色剂颗粒312包括反射不同波长的光的不同颗粒的混合物，从而导致由不同颜色的着色剂颗粒312的共混物产生的独特的感知颜色。

[0062] 需注意，为了增强着色剂颗粒312的光吸收和反射质量，使基底表面311具有特定的表面几何结构可能是有益的。例如，具有平滑和高反射性几何结构的基底表面311可有效地将入射光反射到着色剂颗粒312上，从而增加表观颜色饱和度，这类似于上文相对于平滑界面表面303所述。这对于诸如白色和较亮的红色、蓝色、黄色等的明亮颜色可能是重要的。然而，对于诸如黑色或深褐色的较深颜色，可能是更加期望捕获光的纹理化基底表面311。在这些情况下，基底表面311可例如在阳极化之前通过化学蚀刻过程而被纹理化。

[0063] 着色剂颗粒312可由任何合适的赋色材料或材料的组合(包括有机或无机染料、金属或染料和金属的组合)制成。在一些实施方案中，着色剂颗粒312为通常大于有机染料颗粒的颜料颗粒。例如，可用于产生白色外观的阳极膜304的氧化钛(TiO₂)颜料可以具有约50

纳米至60纳米的直径的粒度获得。这可与具有小于约10纳米的粒径的许多有机染料进行比较。可用于产生黑色外观的阳极膜304的碳黑颜料可以具有约70至80纳米的直径的粒度获得。其他颜料诸如蓝色、红色和黄色颜料可具有约50至100纳米的粒径。

[0064] 着色剂颗粒312可使用任何合适的技术而被沉积在孔305内并可取决于着色剂颗粒312的类型。通常将颜料悬浮在溶液中并通过将部件300浸入或浸渍在颜料悬浮液内而注入在孔305内。在一些实施方案中，颜料颗粒悬浮在水溶液中。颜料的浓度和颜料悬浮液的pH可根据所使用的颜料的类型而变化。在一些实施方案中，浓度介于约5重量%至40重量%之间。在一个使用氧化钛颗粒的实施方案中，颜料悬浮液的pH值为约2。在一个使用碳黑颗粒的实施方案中，颜料悬浮液的pH值为约6。在一个使用蓝色、红色和/或黄色颗粒的实施方案中，颜料悬浮液的pH介于约2和11之间。

[0065] 在颜料颗粒充分注入孔305内之后，将部件300从溶液中移出并且允许在环境条件下自然干燥，或者利用加速的干燥过程，诸如通过在部件300处引入热空气或将部件300置于烘箱中。移除水分会导致颜料颗粒聚集并结块在一起，从而导致具有大于单独颜料颗粒直径的直径的聚结颜料颗粒。这些聚结颜料颗粒可具有约50纳米或更大的直径，在一些实施方案中具有约75纳米或更大的直径。聚结颜料颗粒由于其较大的尺寸可导致阳极膜304的更大的感知着色。具体地，与干燥之前的阳极膜304的外观相比，阳极膜304可具有更不透明的外观。

[0066] 使用颜料颗粒优于有机染料颗粒的优点之一是较大的颜料颗粒可导致更丰富、更饱和的外观。上文参考图3B描述的任选的孔加宽过程可能是必要的，以便在孔305内适配适量的较大的颜料颗粒。在一些实施方案中，结合在阳极膜304内的颜料或任何着色剂颗粒312的量以相对于阳极膜304的重量%来测量。由于着色剂颗粒312的重量%可与感知的颜色饱和度的量成比例，所以该测量可用于预测将呈现怎样的饱和且不透明的阳极膜304。在使用氧化钛颜料颗粒的特定实施方案中，氧化钛颗粒的重量%大于约1.0重量%—在一些实施方案中，介于约1.5重量%和约5.0重量%之间。在一些实施方案中，氧化钛颗粒的重量%介于约1.5重量%与约30重量%之间。

[0067] 与常规有机染料相比，使用某些颜料颗粒（例如，氧化钛和碳黑）的另一个优点是有机染料在暴露于紫外（UV）光时可能容易褪色。相反，颜料诸如氧化钛和碳黑通常耐受UV褪色。

[0068] 如上所述，可调节阻隔层的厚度t，以产生可向将阳极膜304添加特定色调的光干涉效应。例如，由于金属氧化物材料301的固有黄色色调，可能难以实现用于阳极膜304的纯白色。因此，可调节阻隔层308的厚度t，以具有足以通过干涉着色效应反射蓝色波长的光的厚度。干涉着色通常不提供强烈的着色效果，而是为阳极膜304的整体外观提供色调或色泽。因此，提供蓝色色调的阻隔层308可抵消金属氧化物材料301的黄色色调，从而导致颜色更中性的外观。这样，可实现阳极膜308的纯白外观。在一些实施方案中，使用在专利申请14/312,502中详细描述的CIE 1976L*a*b*色彩空间模型测量来测量和表征阳极膜304的最终颜色。

[0069] 图4示出了根据一些实施方案的指示用于形成阳极膜和对其进行着色的过程的流程图400。在402处，任选地在金属基底上执行表面预处理。表面处理可为产生镜面抛光基底表面的抛光过程，其对应于非常均匀的表面轮廓。在其他实施方案中，表面处理是产生可具

有无光泽外观的纹理化表面的蚀刻过程。合适的蚀刻过程包括碱性蚀刻，其中使基底暴露于碱性溶液（例如，NaOH）预先确定的时间段以，产生期望的纹理。也可使用酸性蚀刻溶液（例如NH₄HF₂）。抛光技术可包括涉及将金属基底暴露于硫酸和/或磷酸溶液的化学抛光。在一些实施方案中，抛光包括一个或多个机械抛光过程。在期望阳极膜具有最终白色或其他明亮外观的一些实施方案中，基底优选地被抛光而不是蚀刻，以便产生底层光反射性基底表面。在其他实施方案中，在期望深色或暗调的情况下，可对基底进行蚀刻，以便有目的地产生捕获入射光的底层光阱。

[0070] 在404处，基底被阳极化。在一些实施方案中，阳极化在磷酸或草酸溶液中执行，这通常可形成比硫酸阳极化过程更宽的孔。在特定实施方案中，使用采用约80伏至100伏之间的电压的磷酸阳极化过程来形成具有约10微米的目标厚度的阳极膜。在一些实施方案中，使用采用约20伏至120伏之间的电压的草酸阳极化过程。在阳极化过程期间，形成具有多孔层和阻隔层的阳极膜。

[0071] 在406处，多孔层的孔任选地加宽，以便在随后的着色剂注入过程中容纳更多的着色剂。该过程可包括施加相对较弱电压的酸性浴中的电解过程。所得的阳极膜具有的孔径大于孔加宽过程之前的孔径。对于那些包括较大颜料颗粒的着色过程，孔加宽过程可能是更有利的。

[0072] 在408处，使被定位在阳极膜和基底之间的阻隔层的界面表面平滑化，以移除界面表面的扇形形状。界面平滑化过程可涉及将基底暴露于阳极过程，由此基底被浸入到促进金属氧化物材料生长但不显著溶解金属氧化物材料的电解溶液中。在一些实施方案中，该溶液包含硼酸钠、硼酸、或酒石酸溶液。在一些实施方案中，将酒石酸添加到硼酸钠溶液或硼酸溶液中。在一些实施方案中，以下化学品中的一这或多种化学品被用于阻隔层平滑化电解过程的溶液中：Na2B4O5(OH)4 · 8H2O（硼砂）、H3BO3（硼酸）、(NH4)2O · 5B2O3 · 8H2O（五硼酸铵八水合物）、(NH4)2B4O7 · 4H2O（四硼酸铵四水合物）、C6H10O4（己二酸）、C6H16N2O4（己二酸铵）、(NH4)2C4H4O6（酒石酸铵）、C6H8O7（柠檬酸）、C4H4O4（马来酸）、C2H4O3（乙醇酸）、C6H4(COOH)2（邻苯二甲酸）、Na2CO3（碳酸钠）、[SiOx(OH)4-2x]n（硅酸）、H3PO4（磷酸）、H3NSO3（氨基磺酸）、H2SO4（硫酸）和(COOH)2（草酸）。

[0073] 在一些实施方案中，在阻隔层平滑化操作完成之后，阳极膜将具有这些化学品中的一种或多种化学品的残留物，并且因此可以是检测是否执行此类阻隔层平滑化操作的一种方法。例如，硼砂或硼酸残留物可在阳极膜内持续存在，这可通过对阳极膜进行化学分析来检测。

[0074] 阻隔层电解过程的施加电压可根据阻隔层期望的平滑化量和/或期望的最终厚度而变化。在一些实施方案中，施加的电压大于约50伏。在一些实施方案中，施加的电压介于约50伏和400伏之间。在一些实施方案中，选择阻隔层的最终厚度，以通过光干涉效应来产生预先确定的色调。

[0075] 在410处，着色剂沉积在阳极膜的孔内。着色剂通过吸收特定波长的可见光并反射其他波长的可见光而向阳极膜赋予颜色。在一些实施方案中，着色剂包括有机染料或金属。在一些实施方案中，着色剂包括具有大于约50纳米的粒径的颜料颗粒。在一些实施方案中，着色剂包括颜料、染料、和/或金属着色剂的组合。着色剂的化学组成将部分取决于阳极膜的期望最终颜色。阳极膜的多孔层下面的阻隔层的平滑界面表面用于将光反射到着色剂

上,由此增强着色剂的着色效果。具体地,越多的反射性界面表面可导致更多的光被着色剂吸收和反射。

[0076] 着色剂的类型将取决于阳极膜的期望最终颜色。在一些实施方案中,使用碳黑着色剂向阳极膜赋予目标L*值为约30或更小的黑色,其中L*对应于使用CIE D65色彩空间标准测量的亮度量。在阳极膜的期望颜色为白色(例如使用TiO₂颜料)的一些实施方案中,使用标准CIE D65色彩空间技术的测量可在一定程度上有效,但在其他方面可能受限。例如,可使用L*值来确定阳极膜的亮度量(即由阳极膜和底层基底反射的光量)。然而,仅L*值可能不能准确指示白色的饱和度量。即,高L*值也可归因于高反射性底层基底表面,但是部件呈现出具有来自底层基底的一些银色或灰色,并且可能不会呈现出饱和的白色。测量阳极化部件的白度的另一种方法是使用用于计算黄度和白度指数的ASTM E313标准实践。测量白度的另一种方法是使用人体视觉检查,其中针对感知的白度和颜色饱和度,在视觉上对着色的阳极化部件进行相互比较。

[0077] 在412处,任选地使用密封过程来密封阳极膜的孔。密封过程可锁定着色剂并提供更耐用的阳极膜。可使用任何适当的密封过程。在特定实施方案中,使用包含(由总部位于日本的奥野制药工业株式会社(Okuno Chemical Industries Co.,Ltd)制造的)Okuno Chemical H298的密封溶液。

[0078] 图5A和图5B示出了根据一些实施方案的暴露于阻隔层平滑化过程之前和之后的阳极膜样本的横截面的SEM图像。图5A示出了在阳极化过程之后但在阻隔层平滑化过程之前的被定位在基底504上的阳极膜502。阳极膜502包括多孔层506和阻隔层508。如图所示,阻隔层508的界面表面510和孔末端512具有扇形形状,其中每个扇形特征对应于三维中的半球形杯状特征。这种扇形几何结构可导致入射光被捕获在阳极膜502内。如通过SEM图像所测量的,阻隔层508的厚度为约106纳米。

[0079] 图5B示出了在阻隔层平滑化过程之后的被定位在基底524上的阳极膜522。阳极膜522包括多孔层526和阻隔层528。如图所示,与平滑化过程前的弯曲的扇形几何结构(图5A)相比,阻隔层528的界面表面530和孔末端532为平滑化且相对平坦的。阻隔层528的厚度为约484纳米,这表明平滑化过程与阻隔层508的增厚相关联。

[0080] 多层白色阳极膜

[0081] 本文描述了向阳极膜提供白色的过程。在特定实施方案中,阳极膜具有多个层,其中可对应于阳极膜的外部或外层的第一层具有相对高密度的金属氧化物材料,从而向阳极膜提供硬度和抗化学性。位于第一层下方的第二层可包括漫反射射入的可见光的孔壁结构,从而向阳极膜提供白色外观。第二层的孔壁结构可包括相对于阳极膜的外表面处于非正交取向下的孔壁表面,从而提供用于漫反射入射光的结构。在一些情况下,阳极膜包括限定阻隔层和底层基底之间的平坦的界面表面的平滑化阻隔层。平坦的界面表面可对入射光进行镜面反射,从而增加亮度并增强多层阳极膜的白色外观。阻隔层平滑化过程还可使第二层的孔末端变平坦,由此提供用于镜面反射入射光的附加平坦表面。

[0082] 用于形成多层阳极膜的方法可包括使用第一电解质来执行第一阳极化过程和使用不同于第一电解质的第二电解质来执行第二阳极化过程。在一些实施方案中,第一电解质包括可形成致密且耐化学性的第一层的草酸。在一些实施方案中,第一电解质包括可形成基本上无色且美观的阳极膜的硫酸。在一些实施方案中,第二电解质包括可形成包括光

漫射孔壁的不规则孔结构的磷酸。相比于第一阳极化过程，第二阳极化过程可导致更多孔的第二层。在使用阻隔层平滑化过程的实施方案中，阳极膜可暴露于在非溶解(即非成孔)电解质中执行的第三阳极化过程。在特定实施方案中，非成孔电解质包括硼砂或硼酸。多层阳极膜可使用密封过程进行密封，以进一步增加其耐化学性和耐腐蚀性。所得的白色外观的阳极膜的硬度可以是至少150HV(如使用维氏硬度测试所测得的维氏角锥硬度值)，以便承受在消费产品(例如上述电子设备)的正常使用期间可能发生的磨损力。所得的白色外观的阳极膜也可被表征为具有至少80(在一些情况下至少85)的L*值、介于约-3与约+6之间的b*值、以及介于约-3和约+3之间的a*值。在一些实施方案中，可在多层阳极膜内没有注入染料或颜料的情况下实现合适的白色。在一些实施方案中，通过在多层阳极膜内注入染料或颜料来实现合适的白色。

[0083] 本文参考了铝和铝合金基底的阳极化过程。然而，应当理解，本文所述的方法可适用于许多其他合适的可阳极化金属基底中的任何一种可阳极化金属基底中，诸如合适的镁合金。如本文所用，除非另有指示，术语阳极化膜、阳极化涂层、阳极氧化物、阳极涂层、阳极膜、阳极层、阳极涂层、阳极氧化膜、阳极氧化物层、阳极氧化物涂层、金属氧化物膜、金属氧化物层、金属氧化物涂层、氧化物膜、氧化物层、氧化物涂层等可互换使用并且可指合适的金属氧化物。

[0084] 本文所述的方法非常适于为消费产品提供外观上吸引人的表面光洁度。例如，本文所述的方法可用于形成计算机、便携式电子设备、可穿戴电子设备和电子设备附件(诸如，由总部位于加利福尼亚州库比蒂诺市(Cupertino, California)的苹果公司(Apple Inc.)制造的那些)的外壳的耐用且美观的饰面。

[0085] 下面参考图6至图16B来讨论这些和其他实施方案。然而，本领域的技术人员将容易地理解，本文相对于这些附图所给出的详细描述仅出于说明性目的，而不应被理解为是限制性的。

[0086] 本文所述的方法可用于形成用于消费设备金属表面的耐用且美观的涂层。图6示出了可使用本文所述的方法制造的消费产品。图6包括便携式电话602、平板电脑604、智能手表606和便携式计算机608，每个设备都可包括由金属制成或具有金属区段的外壳。铝合金(诸如5000系列、6000系列或7000系列铝合金)由于其重量轻、能够阳极化，并且能够形成保护金属表面不被划伤的保护性阳极氧化物涂层，因此可作为理想金属材料。在一些情况下，阳极氧化物涂层被着色，以向金属外壳或金属区段赋予期望颜色。

[0087] 常规阳极氧化物着色技术涉及在阳极氧化物的孔内注入染料诸如有机染料或金属基着色剂。然而，向阳极氧化物涂层赋予不透明的白色外观可能是困难的。这部分是因为白色着色剂可能由难以注入到阳极氧化物涂层的纳米级直径孔内的相对较大的颗粒构成。常规的着色技术经常导致灰白色或银色的阳极氧化物涂层。这是因为底层金属基底仍然可通过阳极氧化物观察到，使得阳极氧化物涂层保持金属外观。本文描述了用于向金属基底(诸如设备602、604、606和108的外壳上的那些)提供不透明的白色阳极氧化物饰面的改进技术。

[0088] 一般来讲，如果对象的材料对撞击它的大部分可见光进行漫反射，则该对象的颜色或外观便为白色。取决于用于形成阳极氧化物涂层的阳极化条件和过程参数，未染色的阳极氧化物涂层可具有轻微白化或有色的外观。然而，许多类型的未染色阳极氧化物涂层

通常可表征为半透明的,因为底层金属基底通常可通过未染色的阳极氧化物涂层清晰可见。

[0089] 为了说明,图7示出了阳极化部件700的表面部分的横截面视图。部件700包括金属基底702和金属氧化物涂层704。金属氧化物涂层704由金属氧化物材料703构成并包括在阳极化过程期间形成的孔706。这样,孔706由孔壁705限定,该孔壁由金属氧化物材料703构成。孔706的尺寸可根据阳极化过程条件而变化。例如,如由MIL-A-8625工业标准所定义的涉及在硫酸浴中阳极化的一些II型阳极化过程可导致直径为约20纳米(nm)至约30纳米的孔706。金属氧化物涂层704未着色,因为孔706不包括染料或金属着色剂。因此,入射到金属氧化物涂层704上的大部分可见光可穿过金属氧化物涂层704。例如,光线708可进入金属氧化物涂层704的外表面710并穿过金属氧化物材料703和孔706,反射离开底层金属基底702,并且从金属氧化物涂层704反射回来。这样,可通过金属氧化物涂层704看见底层金属基底702,从而给予阳极化部件700金属外观。

[0090] 需注意,金属氧化物涂层704包括多孔层701(由厚度712限定),该多孔层包括孔706和阻隔层709(由厚度714限定),该阻隔层对应于金属基底702和多孔层704之间的金属氧化物涂层704的大致无孔部分。多孔层701和阻隔层709两者包括金属氧化物材料703,其从金属基底702的表面部分转换成对应的金属氧化物材料703。阻隔层709的界面表面716(一侧由金属基底702限定且另一侧由阻隔层709限定)具有部分由孔706的孔末端718限定的形状。具体地,弯曲成形的孔末端718可导致界面表面716具有扇形几何结构或形状。在三个维度中,界面表面716可被表征为具有一系列弯曲、半球形、杯状特征。

[0091] 与赋予金属氧化物涂层704白色外观相关联的挑战中的一个挑战是许多白色着色剂(诸如氧化钛颗粒)可能太大而不能适配在孔706内。因此,常规方法可能使得不可能实现金属氧化物涂层704的视觉饱和的、丰富的、高度不透明的白色。即使在实现一定白化时,仍然有大量的入射光穿过金属氧化物涂层704,以给予部件700银色色调,如从表面710看到的。此外,入射到金属氧化物涂层704的光由于扇形形状的界面表面718而可能被捕获在金属氧化物涂层704内,从而使金属氧化物涂层704的外观变暗并防止提供白色外观所需的亮度。

[0092] 本文所述的方法涉及形成可提供饱和、不透明和亮白色外观的多层阳极涂层。图8A至图8E示出了根据一些实施方案的经历用于形成白色外观多层涂层的阳极化过程的部件800的横截面视图。

[0093] 图8A示出了使用第一阳极化过程来对金属基底802进行阳极化之后的部件800。金属基底802可以是任何合适的可阳极化材料,诸如合适的铝和铝合金。在一些实施方案中,金属基底802是5000系列、6000系列或7000系列铝合金。第一阳极化过程将金属基底802的一部分转换成第一金属氧化物层804。第一金属氧化物层804由金属氧化物材料803构成,该金属氧化物材料的组成取决于金属基底802的组成。例如,铝合金金属基底802可被转换成对应的氧化铝材料803。第一金属氧化物层804包括多孔部分801(由厚度812限定)和阻隔层809(由厚度814限定)。多孔部分801包括在阳极化过程期间形成并被形成在金属氧化物材料803内的孔806。阻隔层809通常没有孔806并且位于金属基底802和多孔部分804之间。与多孔部分的厚度812加上阻隔层809的厚度814对应的第一金属氧化物层804的厚度可根据应用而变化。在一些实施方案中,阻隔层的厚度814为约100纳米或更小。在一些实施方案

中,第一金属氧化物层804的厚度介于约3微米和约15微米之间。

[0094] 在一些实施方案中,第一金属氧化物层804具有向第一金属氧化物层804提供高机械强度和化学耐受性的孔结构。这可通过调整第一阳极化过程的过程条件来实现。例如,在包括草酸的浴中阳极化可产生的孔806通常比在包括硫酸的电解浴中形成的孔更宽。例如,在一些实施方案中,与基于硫酸的阳极化(其可导致直径820在约10纳米与约40纳米之间的孔806)相比,使用基于草酸的阳极化导致具有介于约30纳米与约100纳米之间的直径820的孔806。

[0095] 尽管使用草酸阳极化过程产生的孔806通常较宽,但孔806的密度与使用硫酸阳极化过程产生的孔806的密度相比较小。即,当草酸阳极化与硫酸阳极化相比时,金属氧化物材料803的密度和孔壁805的宽度通常可能更大。金属氧化物材料803的较大的相对密度(使用基于草酸的阳极化)可导致金属氧化物层804比基于硫酸的氧化物膜更硬且更耐化学性,这在第一氧化物层804对应于消费产品(例如,图1的设备)的外表面的应用中可为有用的。在一些实施方案中,当电解质具有相对低的草酸浓度(例如约10g/1的草酸或更低—其低于常规的草酸阳极化过程)时发现良好的结果。

[0096] 需注意,在某些情况下,基于草酸的阳极化可使第一金属氧化物层804具有黄色色调,这种黄色色调有时与使用基于有机酸的阳极化浴相关联。由于这可能不利于提供白色外观的阳极涂层,因此在某些情况下可能优选地使用基于硫酸的阳极化过程。然而,在一些实施方案中,基于草酸的阳极化可产生足够白的无色阳极膜。在一些情况下,可使用阻隔层增厚技术来抵消这种黄色色调,这将在下文参考图13C进行描述。

[0097] 图8B示出了在执行使更多的金属基底802转换成第二金属氧化物层822的第二阳极化处理之后的部件800。第二金属氧化物层822在第一金属氧化物层804下方生长并重新形成邻近金属基底802的阻隔层809(由厚度827限定)。因此,多层阳极氧化物涂层的厚度可由第一金属氧化物层804的厚度812、第二金属氧化物层822的厚度833和阻隔层809的厚度827来限定。

[0098] 如图所示,第二金属氧化物层822内的孔823通常比第一金属氧化物层804的孔806更宽。在一些实施方案中,孔823的直径824为约100纳米或更大,在一些实施方案中介于约100纳米至约300纳米之间。另外,第二金属氧化物层822具有不规则的孔壁825,因为孔壁825具有相对于外表面810非正交取向的孔壁表面826。该阳极孔结构例如可通过在包括磷酸的浴中执行第二阳极化过程来实现。

[0099] 第二金属氧化物层822的不规则孔结构可通过对入射可见光进行漫反射而赋予阳极涂层白色外观。这通过以下示出:第一光线828进入第一金属氧化物层804的外表面810,反射离开第二金属氧化物层822的孔壁表面826,并且以第一角度离开外表面810。第二光线829进入第一金属氧化物层804的外表面810,反射离开孔壁表面826,并且以不同于第一角度的第二角度离开外表面810。第三光线830进入第一金属氧化物层804的外表面810,反射离开孔壁表面826,并且以不同于第一角度和第二角度的第三角度离开外表面810。这样,第二金属氧化物层822内的孔壁表面826可对可见光进行漫反射并向部件800的多层阳极氧化物涂层赋予白色外观。在一些实施方案中,当第二阳极氧化过程涉及使用具有相对低浓度的磷酸(诸如比常规磷酸阳极化过程低得多的约17g/1的磷酸或更少)的电解浴时发现良好的增白结果。

[0100] 需注意,通常可具有比第二金属氧化物层822更高的机械强度和更致密(即,具有更多的金属氧化物材料的体积百分比)的第一金属氧化物层804可向阳极膜提供结构完整性,而底层第二金属氧化物层822虽然通常比第一金属氧化物层804更多孔,但可提供适于向阳极膜提供白色外观的多孔结构。

[0101] 在图13C中,阻隔层809任选地被平滑化并增厚以增强多层阳极氧化物涂层的增白效果。阻隔层809的平滑化可使阻隔层809的先前具有扇形几何结构的界面表面816平滑化。这可引起未漫反射离开孔壁表面826的入射光从平坦界面表面816进行镜面反射。例如,光线817进入第一金属氧化物层804的外表面810、穿过第一金属氧化物层804和第二金属氧化物层822、反射离开界面表面816、并以第一角度离开外表面810。光线819进入第一金属氧化物层804的外表面810,穿过第一金属氧化物层804和第二金属氧化物层822,反射离开界面表面816并,以与光线817相同的第一角度离开外表面810。除此之外或另选地,阻隔层平滑化过程可使孔823的孔末端818变平坦或平滑化,使得平坦的孔末端818也可对入射光进行镜面反射。这样,平滑的(即,平坦的)界面表面816和/或孔末端818可导致未漫射离开孔壁表面826的光镜面反射离开界面表面816和/或孔末端818,从而使得多层阳极涂层的白色外观增亮和增强。即,平坦的界面表面816的镜面反射率增加由孔壁826的漫反射(参见例如光线829)引起的白度的亮度,从而产生亮白色外观。在一些实施方案中,为了实现特定的亮度水平,阻隔层平滑化过程是必需的,该亮度水平可使用例如由CIE 1976 L*a*b*色彩空间模型标准定义的L*值来测量。

[0102] 阻隔层平滑化过程可通过使用促进阳极膜生长而基本上不促进阳极膜溶解的第三阳极化过程(即非孔形成电解质)阳极化部件800来实现。在一些实施方案中,非成孔电解质包含以下各项中的一者或多者: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (硼酸钠或硼砂)、 H_8B_3 (硼酸)、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (酒石酸)、 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (五硼酸铵八水合物)、 $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (四硼酸铵四水合物)、 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ (己二酸或肥酸)、 $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (己二酸铵)、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (酒石酸铵)、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (柠檬酸)、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (马来酸)、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ (乙醇酸)、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (邻苯二甲酸)、 Na_2CO_3 (碳酸钠)、 $[\text{Si}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ (硅酸)、和 H_3NSO_3 (氨基磺酸)。在一些实施方案中,该非成孔电解质包括硼砂、硼酸、或肥酸。根据一些实施方案,以下列出了用于阻隔层平滑化过程的一些示例性过程参数。

[0103] 实施例1

[0104]

电解质组成	硼砂
电解质温度(摄氏度)	20-25
电解质pH	9.0-9.2
最大电压范围	400V-460V

[0105] 实施例2

电解质组成	硼酸
电解质温度(摄氏度)	20-25
电解质pH	4.9-5
最大电压	400V

[0108] 实施例3

[0109]

电解质组成	己二酸
电解质pH	3.0-10.0
最大电压范围	400V-550V

[0110] 取决于期望的最终平滑化结果和过程限制,可使阻隔层809平滑化不同的量。在一些实施方案中,执行阻隔层平滑化过程直到界面表面816实现不大于约30纳米的轮廓变化,其中轮廓变化被定义为跨部件800的预先确定的距离上的界面816的相邻峰和谷之间的距离d。在一些实施方案中,轮廓变化不超过阻隔层809的厚度t的约6%。可例如使用部件800的扫描电镜(SEM)横截面图像来测量轮廓变化。以下参考图9A至图9B、图10A至图10B和图11A至图11B来描述一些样本的SEM横截面图像。

[0111] 除了对阻隔层809进行平滑化之外,阻隔层增厚过程还可将阻隔层809增厚至厚度t。即,在阻隔层平滑化过程之前,厚度t大于厚度814(图8A中)。这方面可用于补偿阳极氧化物涂层的任何变色。例如,如上所述,在有机酸诸如草酸中;阳极化可使第一金属氧化物层804具有黄色色调。为了抵消这种黄变,可使用阻隔层809通过薄膜干涉来反射光。例如,根据CIE 1976L*a*b*色彩空间模型测量,反射黄色的对象将具有正b*值,并且反射蓝色的对象将具有负b*值。因此,可调节阻隔层的厚度t,以产生增加蓝色色调(负b*值)的光干涉效应,从而抵消第一阻隔层804的黄色色调(正b*值)。类似地,可调节阻隔层的厚度t,以产生增加品红色调(正a*值)的光干涉效应,从而抵消第一阻隔层804的绿色色调(负a*值)。这样,可实现有利于白色外观的颜色更加中性的阳极涂层。

[0112] 因此,可选择阻隔层809的最终厚度t,以便使阻隔层809充分平滑化以及通过薄膜干涉来反射光的期望范围的波长。在一些实施方案中,阻隔层809的厚度t为至少约200微米。在一些实施方案中,厚度t为约300纳米或更大。在一些实施方案中,厚度t为约400纳米或更大。在一些实施方案中,厚度t介于约150纳米和800纳米之间。

[0113] 图8D示出了在执行任选的涉及在多层阳极氧化物涂层内沉积颗粒821的颜料注入过程之后的部件800。颗粒821应具有白色外观或以其他方式为高度光学反射性的。在一些实施方案中,颗粒821由氧化钛(例如,TiO₂)、氧化铝(例如,Al₂O₃)和氧化锌(例如,ZnO)中的一者或者两者构成。颗粒821可使用任何合适的方法注入。在一些情况下,将部件800浸入其中悬浮有颗粒821的溶液中。在一些实施方案中,溶液为具有有利于促进颗粒821在孔806内的扩散的受控pH的水溶液。颗粒821因此逐渐注入到孔806内并被捕获,使得当部件800从溶液移除时至少一些颗粒821保留在孔806内。在一些实施方案中,颗粒821逐渐注入在第二金属氧化物层822和第一金属氧化物层804两者中。

[0114] 颗粒821可对入射的可见光(例如,光线832)进行漫反射,由此进一步增强多层阳极氧化物涂层的白度。因此,入射光可漫反射离开第二金属氧化物层822的孔壁826(例如光线829),漫反射离开颗粒821(例如光线832),并镜面反射离开平坦界面表面816,从而导致明亮且白色的外观。需注意,图8D中所示的颗粒注入过程是任选的。即,在一些实施方案中,在没有注入颗粒821的情况下实现足够白的多层阳极氧化物涂层。然而,在一些实施方案中,添加颗粒821可能有利于实现适当的白度水平。

[0115] 图8E示出了为增强阳极氧化物涂层的耐化学性和耐腐蚀性而执行任选的孔密封过程之后的部件800。密封过程可使第一金属氧化物层804的孔壁805的至少顶部部分的金

属氧化物材料803水合。具体地，密封过程可将金属氧化物材料803转换成其水合形式834，由此引起孔壁805的膨胀和孔806的密封。水合金属氧化物材料834的化学性质将取决于金属氧化物材料803的组成。例如，氧化铝(Al_2O_3)可在密封过程期间被水合，以形成勃姆石或其他水合形式的氧化铝。水合和密封的量可根据密封过程条件而变化。在一些实施方案中，第一金属氧化物层804的孔806的仅顶部部分被水合，而在一些实施方案中，第一金属氧化物层804的孔806基本上全部长度被水合。在一些情况下，第二金属氧化物层804的孔823的一部分也被水合。可使用任何合适的孔密封过程，包括将部件800暴露于热水溶液或蒸汽。在某些情况下，向水溶液中加入添加剂，诸如醋酸镍或其他商业添加剂(诸如(由总部位于日本的奥野制药工业株式会社制造的)Okuno Chemical H298)。

[0116] 在密封之后，部件800的多层阳极涂层可具有优异的硬度和抗划伤性并呈现不透明的白色。孔806的密封也可帮助将颗粒821保留在多层阳极涂层内(在包括颗粒821的实施方案中)。在一些实施方案中，部件800的多层阳极涂层的特征在于具有至少150HV的硬度值。在一些实施方案中，部件800的多层阳极涂层的特征在于具有80或更高的L*值、介于约-3和约+6之间的b*值、以及介于约-3和约+3之间的a*值。需注意，在一些实施方案中，阻隔层平滑化过程对于实现多层金属氧化物膜的与白度相关联的一定水平的亮度可能是必需的。例如，一个多层金属氧化物涂层样本被表征为具有74.16的L*值、1.75的b*值和0.05的a*值，并在执行阻隔层平滑化过程之前在视觉上呈现灰色。在阻隔层平滑化过程之后，该多层金属氧化物涂层样本被表征为具有84.30的L*值、1.85的b*值和-0.38的a*值，并在视觉上呈现白色。因此，阻隔层平滑化过程可用于增加多层阳极膜的亮度(L*)和/或减少变色(b*或a*)。

[0117] 在某些情况下，可使用白度指数(WI)评级来表征阳极涂层的白度。用于测量WI的一个等式是白度 W_{10} 的CIE标准照明D65公式：

$$[0118] W_{10} = Y_{10}800(x_{n,10}-x_{10}) + 1700(y_{n,10}-y_{10})$$

[0119] 其中Y是Y三色激励值(相对亮度)，(x,y)是CIE 1931色彩空间中的色度坐标，(x_n,y_n)是全漫射器的色度坐标(参考白色)，并且下标十(10)指示CIE 1964标准观测器。

[0120] 一般来讲， W_{10} 值越高，白度越高。在一些实施方案中，部件800的多层阳极涂层具有至少75的 W_{10} 值。需注意，在一些实施方案中，可在阳极氧化物涂层内不使用着色剂(例如染料、颜料或金属着色剂)的情况下实现这些白度索引值。在其他实施方案中，阳极涂层应包括着色剂诸如上文参考图8D和图8E所述的颜料颗粒，以便实现这些白度索引值。

[0121] 第一金属氧化物层804的厚度812、第二金属氧化物层822的厚度833和阻隔层809的厚度t可根据多层阳极涂层期望的机械特性或颜色特性而变化。在特定实施方案中，第一金属氧化物层804的厚度812介于约3微米和约15微米之间，第二金属氧化物层822的厚度833介于约2微米和约15微米之间，并且阻隔层809的厚度t至少为约200纳米(在一些实施方案中最多至约800纳米)。在一些实施方案中，部件800的多层阳极涂层的最终厚度(包括厚度812、厚度833和厚度t)介于约5微米和约30微米之间。

[0122] 需注意，阻隔层809的厚度t部分地取决于在阻隔层平滑化过程期间所使用的电压，其中较高的电压与较厚的阻隔层809相关联。如果在阻隔层平滑化过程中使用的电压太高，则可能导致第一金属氧化物层804和/或第二金属氧化物层822被破坏。因此，电压应保持足够低，以防止此类破坏。这意味着阻隔层809的最大厚度t受到限制。在一些实施方案

中,厚度t生长到最大约800纳米。然而,如上所述,厚度t应足够大,以与界面表面816的充分平坦化相关联。这意味着在一些实施方案中,厚度t应在约150纳米与约800纳米之间的范围内。在一些实施方案中,阻隔层的厚度t为阳极涂层的总厚度(t+833+812)的至少约6%。

[0123] 图9示出了根据一些实施方案的指示用于形成具有白色外观的多层阳极涂层的过程的流程图900。在902处,基底经历任选的表面预处理。在一些实施方案中,表面预处理包括对基底的表面进行抛光,以产生镜面抛光反射。在一些实施方案中,基底表面被抛光直到表面达到如在20度反射下测得的1500光泽度单位或更大的光泽度值。在特定实施方案中,在20度反射下测得的光泽度值为约1650光泽度单位。在一些实施方案中,阳极化之前的基底表面的平坦度/平滑度水平可能是重要的,以便有助于在执行阻隔层平滑化过程之后实现足够平滑的阻隔层(参见图13C)。其他表面预处理过程可包括去油和去污(例如,暴露于硝酸溶液1-3分钟)。但是,应注意确保去油和去污不会严重损坏基底的镜面抛光表面。基底可由任何合适的可阳极化材料(诸如合适的铝合金)构成。

[0124] 在904处,使用第一阳极化过程来形成金属氧化物膜的第一层。在一些情况下,第一阳极化过程涉及使用包括草酸或硫酸的第一电解质。在一些实施方案中,第一电解质的草酸浓度介于约5g/l和约60g/l之间。在一些实施方案中,草酸浓度为约10g/l或更低—其低于常规的草酸阳极化。在一些实施方案中,阳极化期间的电解质的温度介于约20°C至约40°C之间,使用约40伏至约100伏之间的阳极化电压,使用约1A/dm²和约4A/dm²之间的阳极化电流密度。阳极化时间将根据第一金属氧化物层的期望厚度而变化。在一些实施方案中,第一阳极化时间段介于约1分钟和5分钟之间。

[0125] 在906处,使用第二阳极化过程来形成金属氧化物膜的第二层。第二层可在结构上不同于第一层,因为与第一层相比,第二层可具有对入射到金属氧化物膜的外表面的可见光进行漫反射的更多的孔壁表面。例如,金属氧化物膜的第一层可具有基本上与阳极涂层的外表面正交的孔壁,而金属氧化物膜的第二层的孔壁表面可相对于该外表面非正交地进行取向,使得光可反射离开孔壁表面(参见图8A至图8D)。

[0126] 在一些实施方案中,第二电解质包括浓度介于约15g/l和约250g/l之间的磷酸。在一些实施方案中,磷酸浓度为约17g/l或更低—其低于常规的磷酸阳极化。在一些实施方案中,阳极化期间的第二电解质的温度介于约5°C和约70°C之间,使用介于约70伏和约150伏之间的阳极化电压,使用介于约0.5A/dm²和约5A/dm²之间的阳极化电流密度。在一些实施方案中,阳极化期间的电解质的温度保持在约60摄氏度下或更高,这比磷酸阳极化中使用的常规电压高。阳极化时间将根据第二金属氧化物层的期望厚度而变化。在一些实施方案中,第二阳极化时间段介于约25分钟和50分钟之间。

[0127] 在908处,使用可被称为阻隔层平滑化过程的第三阳极化过程来对多层金属氧化物膜的阻隔层进行平滑化。第三阳极化过程可在非成孔电解质中执行,使得附加的金属氧化物材料是无孔的,从而有效地增厚基本上无孔的阻隔层。在一些实施方案中,非成孔电解质包含以下各项中的一者或两者:Na₂B₄O₅(OH)₄•8H₂O(硼酸钠或硼砂)、H₈B₀₃(硼酸)、C₄H₆O₆(酒石酸)、(NH₄)₂O•5B₂O₃•8H₂O(五硼酸铵八水合物)、(NH₄)₂B₄O₇•4H₂O(四硼酸铵四水合物)、C₆H₁₀O₄(己二酸)、C₆H₁₆N₂O₄(己二酸铵)、(NH₄)₂C₄H₄O₆(酒石酸铵)、C₆H₈O₇(柠檬酸)、C₄H₄O₄(马来酸)、C₂H₄O₃(乙醇酸)、C₆H₄(COOH)₂(邻苯二甲酸)、Na₂CO₃(碳酸钠)、[Six(OH)_{4-2x}]_n(硅酸)、和H₃NSO₃(氨基磺酸)。

[0128] 在特定实施方案中,第三阳极化过程涉及在具有浓度介于约10g/l和20g/l (pH在约9和9.2之间)之间的硼砂的电解质中阳极化,阳极化温度保持在约20摄氏度和30摄氏度之间。在另一个实施方案中,使用具有浓度介于约10g/l至20g/l (pH约6)之间的硼酸的电解质来保持约20°C和30°C之间的阳极化温度。阳极化过程的电压可部分取决于由阻隔层提供的期望的干涉着色。在一些实施方案中,使用具有低电流密度的介于约200伏和约550伏之间的电压。在特定实施方案中,施加DC电压并以约1伏/秒的速率增加,直到实现约300伏和约500伏之间的电压并维持约5分钟。

[0129] 在910处,任选地将白色颜料注入金属氧化物膜内。可使用任何合适的白色着色剂。在一些实施方案中,白色颜料包括由氧化钛(例如TiO₂)、氧化铝(例如Al₂O₃)、氧化锌(例如ZnO)、或其任何合适的组合构成的颗粒。在一些实施方案中,白色颜料通过以下方式注入:将金属氧化物膜暴露于其中悬浮有白色颜料颗粒的水溶液中,使得颜料颗粒沉积并被捕获在至少第二层的阳极孔内。

[0130] 在912处,任选地密封多层金属氧化物膜,以密封第一层的孔的至少顶部部分。这可增加多层金属氧化物膜的机械强度和耐腐蚀性。在一些实施方案中,多层金属氧化物膜的目标硬度为至少约150HV,这适用于电子设备的外壳。另外,密封过程可将白色颜料颗粒(如果使用的话)保持在金属氧化物膜的阳极孔内。

[0131] 图10A至图10C示出了根据一些实施方案的在形成多层阳极氧化物涂层的各个阶段的不同部件的SEM横截面图像。图10A示出了第一阳极化过程将基底502的一部分转换成第一金属氧化物层504之后的部件500。基底502由铝合金构成,并且阳极化过程涉及使用基于硫酸的浴。所得的第一金属氧化物层504具有孔506和阻隔层509。孔506具有约40nm至约50nm的直径。第一氧化物层504的厚度508为约14.5微米,并且阻隔层509的厚度510介于约50nm和约70nm之间。

[0132] 图10B示出了在执行两次阳极化过程之后的部件530。与部件500类似,使用采用基于硫酸的电解质的第一阳极化过程来形成第一金属氧化物层504,其厚度508为约4.7微米。另外,执行第二阳极化过程,由此将基底502的另一部分转换成第二金属氧化物层512。第二阳极化过程涉及使用基于磷酸的浴并且厚度511为约6.7微米。阻隔层509生长到厚度516为约150nm。

[0133] 如图所示,第二金属氧化物层512内的孔514通常比第一金属氧化物层504的孔506更宽。具体地,与直径在约40nm和约50nm之间的孔506相比,孔514的直径约为100纳米或更大。类似地,第二金属氧化物层512的孔514之间的孔壁通常比第一金属氧化物层504的孔506之间的孔壁更宽(更厚)。另外,第二金属氧化物层512具有不规则的孔壁以及相对于外表面518非正交取向的表面。

[0134] 图10C示出了在执行三次阳极化过程之后的部件540。类似于部件500和530,使用采用基于硫酸的电解质的第一阳极化过程来形成第一金属氧化物层504(在这种情况下厚度508为约5.1微米),并且使用采用基于磷酸的第二阳极化过程电解质来形成第二金属氧化物层512(在这种情况下厚度508为约4.5微米)。另外,执行阻隔层平滑化和增厚阳极化过程,其中阻隔层509变平滑并增厚至约550nm的厚度520。阻隔层过程涉及将部件540暴露于使用非溶解电解质(例如硼砂、硼酸等)的非成孔阳极化过程。所得的多层阳极涂层(第一氧化物层504+第二氧化物层512+平滑的阻隔层509)具有白色外观,如从外表面518观察到的。

[0135] 图11A至图11D和图12A至图12D示出了根据一些实施方案的指示阻隔层平滑化过程如何能够影响阳极膜结构的部件的SEM横截面图像和顶视图图像。该部件包括使用基于磷酸的阳极化过程形成的阳极膜602和阻隔层604。图11A至图11D示出了阻隔层平滑化和增厚过程之前的部件的图像,图12A至图12D示出了执行阻隔层平滑化和增厚过程之后的部件的图像。使用基于硼砂的阻隔层平滑化过程来使阻隔层平滑化。

[0136] 图11A和图11B以不同的放大倍数示出了部件的横截面图像,其中图11B的放大倍数更高。如图11B所示,阻隔层平滑化过程之前的阻隔层604具有不均匀且不一致的边界。图12B示出了在执行阻隔层平滑化过程之后的阻隔层604具有更加有利于产生白色外观的更加均匀的边界。阻隔层平滑化过程还涉及增厚阻隔层604(即,从约200nm厚至约800nm厚)。在阻隔层平滑化过程之前的部件的白度测量被表征为具有64.7的白度值 W_{10} ,并且在阻隔层平滑化过程之后具有70.48的白度值 W_{10} 。该数据表明阻隔层平滑化过程可显著增加阳极膜的白度。

[0137] 图11C和图11D以不同放大倍数示出了阳极膜的顶视图,其中图11C的放大倍率更高。图12C和图12D示出了阻隔层平滑化过程之后的阳极膜的顶视图。如图所示,阻隔层平滑化过程不会显著改变阳极膜602的孔结构。具体地,在阻隔层平滑化过程之前和之后,孔径介于约200nm和约260nm之间。该数据表明阳极膜602的完整性不受阻隔层平滑化和增厚过程的显著影响。

[0138] 由于明亮的金属表面可具有与白色表面相似的L*a*b*测量,所以仅基于L*a*b*色彩空间值可很难确定部件的白度水平。图13A至图13D示出了根据一些实施方案的如何使用圆偏振滤波器来确定部件(包括具有多层阳极膜的部件)的白度。

[0139] 图13A示出了由铝合金基底构成并且使用II型阳极化过程进行阳极化的部件1300的顶视图。II型阳极化过程导致提供相对透明的阳极涂层,使得铝合金基底的银色金属外观通过阳极涂层高度可见。为相同类型的圆偏振滤波器的第一滤波器1302和第二滤波器1304被定位在部件1300的顶部上。第一滤波器1302相对于部件1300具有第一取向(例如,左旋圆偏振),并且第二滤波器1304相对于部件1300具有第二取向(例如,右旋圆偏振)。第一过滤器1302被取向成使得部件1300的亮银色外观通过第一过滤器802几乎不可见(即,具有黑色外观)。第二过滤器804被取向成使得部件1300的亮银色外观被最大化并且通过第二过滤器1304清晰可见。通过第一滤波器1302和第二滤波器1304获取部件1300的与亮度量对应的L*测量。然后将L*值之间的差值量化为 $\Delta L^*(L/R)$,其中L对应于左旋圆偏振并且R对应于右旋圆偏振。 $\Delta L^*(L/R)$ 可用于区分白色表面和金属表面(例如,铝合金的银色金属表面)之间的光反射。

[0140] 为了说明,下表1汇总了部件1300的一些色彩空间值测量,不去表2汇总了白纸的相同色彩空间值测量。

[0141] 表1—II型阳极化铝合金

[0142]

W ₁₀	73
L*	92
a*	0.6
b*	1.8

$\Delta L^*(L/R)$	34.3						
[0143] 表2—白纸							
[0144]	<table border="1"><tr><td>W_{10}</td><td>81.0</td></tr><tr><td>L^*</td><td>92.8</td></tr></table>	W_{10}	81.0	L^*	92.8		
W_{10}	81.0						
L^*	92.8						
[0145]	<table border="1"><tr><td>a^*</td><td>0.2</td></tr><tr><td>b^*</td><td>0.3</td></tr><tr><td>$\Delta L^*(L/R)$</td><td>1.1</td></tr></table>	a^*	0.2	b^*	0.3	$\Delta L^*(L/R)$	1.1
a^*	0.2						
b^*	0.3						
$\Delta L^*(L/R)$	1.1						

[0146] 如上文所述, W_{10} 对应于基于三色激励值Y和色度坐标(x,y)的CIE标准照明。根据CIE D65色彩空间标准, L^* 对应于亮度的量, a^* 表示绿色或红色/品红色的量, 并且 b^* 表示蓝色或黄色的量。负 a^* 值表示绿色, 而正 a^* 值表示红色或品红色。负 b^* 值表示蓝色, 而正 b^* 值表示黄色。 ΔL^* 对应于第一滤波器的与第二滤波器相比的 L^* 的变化量。 W_{10} 、 L^* 、 a^* 和 b^* 测量直接在阳极化部件1300和白纸的表面处获取。 ΔL^* 值是基于通过第一滤波器1302和第二滤波器1304获得的测量。

[0147] 表1和表2表明, II型阳极化铝基底具有与白纸类似的 W_{10} 、 L^* 、 a^* 和 b^* 值。事实上, 可见银色阳极化部件1300的 W_{10} 值(其为白度的指标)大于白纸的 W_{10} 值。这是因为阳极化部件1300具有高镜面反射率(即, 高光泽), 这与高亮度测量相关联。因此, 尽管 W_{10} 、 L^* 、 a^* 和 b^* 值可为部件的无色和明亮程度的指示, 但这些值不能完全指示部件的白度水平。相反, 阳极化部件1300的 ΔL^* 比白纸高得多。具体地, 白纸的 ΔL^* 值相对较低(即1.1), 而亮银色阳极化部件1300的 ΔL^* 值更高(即34.3)。即, 小的 ΔL^* 值与白色相关联。

[0148] 图13B示出了由经过多次阳极化过程处理以形成白色多层阳极膜的铝合金基底(与部件1300的基底类型相同的铝合金)构成的部件1310的顶视图。具体地, 部件1310包括通过在草酸浴中对基底进行阳极化而形成的第一层、通过在磷酸浴中对基进行阳极化而形成的第二层、以及使用阻隔层平滑化过程平滑化且增厚的阻隔层。如上所述, 圆偏振滤波器1312和1314以相反的取向而被定位在部件1310的顶部上。下表3汇总了部件810的白度测量结果。

[0149] 表3—铝合金上的多层阳极膜

[0150]

W_{10}	84.2
L^*	90.8
a^*	2.5
b^*	1.3
$\Delta L^*(L/R)$	8.9

[0151] 表3表明, 部件1310具有比银色外观的II型阳极化部件1300更高的 W_{10} 值。另外, 部件1310的特征在于具有比部件1310的 ΔL^* 值低得多的 ΔL^* 值。即, 如通过反向定向的偏振滤波器测得的, 部件1310与部件1300相比测得的亮度 L^* 的量变化较小。这表明与比部件1300的亮度 L^* 相比, 部件1310的亮度 L^* 中的较少部分是由于镜面反射的底层铝合金基底导致的。事实上, 对于人眼来说, 部件1300具有银色外观, 而部件1310具有明显的白色外观。

[0152] 图13C示出了由经过与部件1310不同的多次阳极化过程处理的铝合金基底(与部件1300和1310的基底类型相同的铝合金)构成的部件1320的顶视图。具体地, 部件1320包括

通过在草酸浴中阳极化基底形成的第一层、通过在磷酸浴中阳极化基底形成的第二层、使用阻隔层平滑化过程变平滑且增厚的阻隔层以及白色颜料(即 TiO_2)。如上所述,圆偏振滤波器1322和1324以相反的取向定位在部件1320的顶部。下表4汇总了部件1320的白度测量。

[0153] 表4-铝合金上的具有颜料的多层阳极膜

[0154]

W_{10}	83.5
L^*	88.9
a^*	1.4
b^*	2.0
$\Delta L^*(L/R)$	4.2

[0155] 表4表明,与部件1310相似,部件1320具有比银色外观的II型阳极化部件1300更高的 W_{10} 值和更低的 ΔL^* 值。部件1320对人眼来说也具有明显的白色外观。在该实施方案中,与具有不含颜料的多层阳极膜的部件1310相比,向多层阳极膜添加 TiO_2 颜料示出会增加 W_{10} 值并降低 ΔL^* 值。

[0156] 图13D示出了由经过与部件1320类似的多次阳极化过程处理的铝合金基底(与部件1300、1310和1320的基底类型相同的铝合金)构成的部件1330的顶视图。具体地,部件1330包括通过在硫酸浴中对基底进行阳极化而形成的第一层、通过在磷酸浴中对基底进行阳极化而形成的第二层、使用阻隔层平滑化过程平滑化且增厚的阻隔层、以及 TiO_2 颜料。如上所述,圆偏振滤波器1332和1334以相反的取向而被定位在部件1330的顶部上。下表5汇总了部件830的白度测量。

[0157] 表5-铝合金上的具有颜料的多层阳极膜

[0158]

W_{10}	75
L^*	83
a^*	1.0
b^*	1.0
$\Delta L^*(L/R)$	3.6

[0159] 表5表明,与部件1310和1320相似,部件1330具有比银色外观的II型阳极化部件1300低得多的 ΔL^* 值。并且与也具有含 TiO_2 颜料的多层阳极膜的部件1320相比,部件1330具有甚至更低的 ΔL^* 值。需注意,即使部件1330看起来具有明显的白色外观,但部件1330的 W_{10} 值比也具有多层阳极膜的部件1310和1320更低。这表明,在一些实施方案中,在确定阳极膜的白度时, ΔL^* 值可能与 W_{10} 值同样重要。在任何情况下,具有多层阳极膜的部件(部件1310、1320和1330)各自具有比单层阳极膜(部件1300)更高的 W_{10} 值。

[0160] 表1至表5的数据和图13A至图13D表明,在一些实施方案中,使用本文所述的方法形成的多层阳极膜可被表征为具有至少80的 L^* 值、介于约-3和约+6之间的 b^* 值、以及介于约-3和约+3之间的 a^* 值。在一些实施方案中,多层阳极膜被表征为具有至少约70的 W_{10} 值和不大于约10的 ΔLL^* 值。需注意,虽然对人眼仍呈现白色(例如,不是银色),但 L^* 、 b^* 、 a^* 、 W_{10} 、 ΔL^* 值可不同,并且过程参数也可不同,并且可用于调节多层阳极膜的不同结构性质以实现特定的白色外观和硬度值。例如,可调节第一阳极膜层和第二阳极膜层的厚度,如可调节

阻隔层的平滑度和厚度以及所用颜料的量和类型(如果使用颜料的话)一样。

[0161] 图14A至图14B、图15A至图15B和图16A至图16B示出了根据一些实施方案的在阻隔层平滑化过程之前和之后的阳极膜的SEM图像,以示出阻隔层平滑化过程能够使阻隔层的界面表面平滑化的程度。

[0162] 图14A至图14B示出了阻隔层平滑化过程之前的部件1400的SEM横截面图像,其中14B示出的放大倍数更高。部件1400包括由铝合金构成的基底1402和使用基于硫酸的阳极化过程(使用约20V的电压)形成并且具有孔1406的阳极膜1404。阻隔层1406限定阻隔层1406和阳极膜1404之间的界面表面1408。如图所示,界面表面1410具有根据孔1408的末端(底部)的扇形结构。线1412a和912b划分孔末端的深度,其可被定义为孔1408的弯曲底部部分的厚度测量。发现孔1408末端的深度为约12nm。

[0163] 需注意,电解质浴的化学组成和用于形成阳极膜1404的阳极化过程期间所使用的电压也与孔1408的深度有关系。例如,基于硫酸的阳极化通常产生的孔的直径小于基于磷酸的阳极化过程形成的孔的直径。而且,较高的电压通常导致不太平滑的界面表面。例如,与基于硫酸的阳极化过程相比,基于磷酸的阳极化过程通常导致直径较大的孔并且导致阻隔层具有较不平滑的界面(参见图15A和图15B)。

[0164] 图15A和图15B示出了阻隔层平滑化过程之后的部件1400的SEM横截面图像。阻隔层平滑化过程包括在浸入基于硼砂的电解质时向部件90施加约70V的电压。如图所示,界面表面1410显著变平滑并且不再具有扇形结构。即,孔1408的末端被平坦化。如线1502a和1502b所划分的那样,该平滑化也可以孔1408末端的深度差值来表征。具体地,孔1408的末端的深度减小到约7nm。根据一些实施方案,孔末端的深度小于约10nm。

[0165] 如上所述,在形成阳极膜的阳极化过程期间(在阻隔层平滑化过程之前)所使用的电解质浴的化学成分和电压可影响阻隔层与阳极膜的多孔部分之间的界面表面的平滑度。为了说明,图16A和图16B分别示出了部件1600的顶视图和横截面SEM图像。部件1600包括基底1602、阳极膜1604和阻隔层1606。使用约100V电压的基于磷酸的阳极化过程来形成阳极膜1604。所得的阳极膜1604具有直径约50nm和约100nm的孔1608,该孔的孔末端深度1610为约40nm和约76nm。

[0166] 高性能铝合金的阳极膜

[0167] 本文描述的是用于提供阳极膜的过程,该阳极膜为高性能铝合金提供优异的腐蚀保护和美观性。在特定实施方案中,阳极膜具有致密的外部多孔层,其可对应于阳极膜的外层。多孔层的孔壁可比常规的阳极膜更厚,从而提供高硬度和高抗化学性。多孔层可包括可容纳着色剂(诸如染料或颜料)的孔,从而为阳极膜提供美观性。阳极膜还可包括被定位在多孔层下方的增厚的无孔阻隔层。由于与高性能铝合金的某些合金元素相关联的阳极膜内存在缺陷部,致密多孔层和增厚的阻隔层可改善腐蚀敏感性。这样,阳极膜可为底层高性能铝合金提供美观且高抗腐蚀性的涂层。

[0168] 用于形成阳极膜的方法可包括使用第一阳极化电解质来形成多孔层以及使用第二阳极化电解质来增厚现有的非多孔阻隔层。在一些实施方案中,在可形成相对致密且耐化学腐蚀的多孔层的条件下,第一电解质包括草酸或硫酸。第二电解质可包括非溶解化学品,诸如硼砂或硼酸。阳极膜可使用密封过程进行密封,以进一步提高其耐化学性和耐腐蚀性。所得的阳极膜可具有至少200HV的硬度和使用盐雾测试测得的约312小时的耐腐蚀性。

在一些实施方案中,使用染料或颜料来对阳极膜进行着色。在一些实施方案中,通过调节第一电解质、阻隔层的厚度、阻隔层的平滑度或注入阳极膜的孔内的着色剂的类型中的一者或多者来确定阳极膜的最终颜色。

[0169] 本文参考了铝和铝合金基底的阳极化过程。然而应当理解,本文所述的方法可适用于多种其他合适的可阳极化金属基底中的任一种可阳极化金属基底,诸如钛、锌、镁、铌、锆、铪和钽的合金、或它们的合适的组合。如本文所用,除非另有指示,术语阳极化膜、阳极化涂层、阳极氧化物、阳极涂层、阳极膜、阳极层、阳极涂层、阳极氧化膜、阳极氧化物层、阳极氧化物涂层、金属氧化物膜、金属氧化物层、金属氧化物涂层、氧化物膜、氧化物层、氧化物涂层等可互换使用并且可指合适的金属氧化物。

[0170] 本文所述的方法非常适于为消费产品提供外观上吸引人的表面光洁度。例如,本文所述的方法可用于形成计算机、便携式电子设备、可穿戴电子设备和电子设备附件(诸如,由总部位于加利福尼亚州库比蒂诺市(Cupertino, California)的苹果公司(Apple Inc.)制造的那些)的外壳的耐用且美观的饰面。

[0171] 以下参考图17至图28来论述这些实施方案和其他实施方案。然而,本领域的技术人员将容易地理解,本文相对于这些附图所给出的详细描述仅出于说明性目的,而不应被理解为是限制性的。

[0172] 本文所述的方法可用于形成用于消费设备的金属表面的耐用且美观的涂层。图17示出了可使用本文所述的方法制造的消费产品。图17包括便携式电话1702、平板电脑1704、智能手表1706和便携式计算机1708,其可各自包括由金属制成或具有金属区段的外壳。铝合金由于其重量轻并且能够阳极化和形成保护金属表面不被划伤的保护性阳极氧化物涂层而可作为理想金属材料。铝合金类型的选择将取决于期望的物理特性和装饰特性。例如,某些6000系列铝合金可提供优异的耐腐蚀性并且被阳极化,以形成美观的阳极氧化物涂层。例如,某些6000系列铝合金(诸如某些6063铝合金基底)可使用II型阳极化(如美国军用规格MIL-A-8625所定义的)进行阳极化,该阳极化涉及在基于硫酸的溶液中进行阳极化,以形成相对半透明且美观的阳极氧化物涂层。

[0173] 某些2000和7000系列铝合金被认为是高性能铝合金,因为它们可具有高机械强度。因此,可期望使用这些高性能铝合金来形成用于电子设备的外壳。然而,这些高性能铝合金由于相对高浓度的某些合金元素而更易于腐蚀。阳极化可有助于保护这些高性能铝合金的暴露表面。然而,阳极化高性能铝合金可导致有缺陷部的阳极氧化物涂层,这被认为与这些合金元素中的某些可阳极化金属基底有关。例如,某些2000系列铝合金可具有相对高浓度的铜,并且某些7000系列铝合金可具有相对高浓度的锌。阳极氧化物涂层内的这些缺陷部可充当水或其他腐蚀诱导剂渗入阳极氧化物涂层并到达底层铝合金基底的进入点。

[0174] 本文所述的是用于为高性能铝合金提供改进的阳极氧化物涂层的改进技术,该技术防止或减少此类腐蚀相关缺陷部的出现。需注意,该方法也可用于为不被视为高性能的铝合金或其他合适的可阳极化基底提供阳极氧化物涂层。例如,虽然某些2000系列和某些7000系列铝合金可得益于本文所述的阳极氧化物涂层,但6000系列铝合金(例如6063铝合金)也可得益于具有本文所述的优于常规阳极氧化物涂层的阳极氧化物涂层。

[0175] 图18示出了阳极化部件1800的表面部分的横截面视图。部件1800包括金属基底1802和金属氧化物涂层1804。金属基底可由包括增强金属基底1802的机械强度的合金元素

的高强度铝合金构成。金属氧化物涂层1804可使用阳极化过程来形成,由此金属基底1802的表面部分将转化成对应的金属氧化物材料1803(例如氧化铝)。金属氧化物涂层1804包括在阳极化过程期间形成的由孔壁1805限定的孔1806。孔1806的尺寸可根据阳极化过程条件而变化。例如,某些II型阳极化过程可导致孔1806具有约20纳米至约30纳米的直径。金属氧化物涂层1804包括多孔层1801(由厚度1812限定)和阻隔层1809(由厚度1814限定),其对应于金属基底1802与多孔部分1801之间的金属氧化物涂层1804的大体无孔部分。阻隔层1809的厚度1814通常为10纳米至约30纳米的数量级。

[0176] 如图所示,缺陷部1807可在金属氧化物涂层1804内形成。缺陷部1807可对应于金属氧化物材料1803的结构内的不一致性—在一些情况下,缺陷部1807呈裂纹形式。缺陷部1807可与金属基底1802内的合金元素的类型和数量相关联。例如,缺陷部1807可与相对高浓度的锌或铜相关联,这些锌或铜可分别在某些7000系列合金和某些2000系列合金中发现。缺陷部1807可很微小,有时为几纳米或几十纳米的数量级(例如小到10nm左右)。然而,某些缺陷部1807大到足以跨过阻隔层1809的厚度1814。例如,缺陷部1807可彼此连接,从而跨过厚度1814。在一些情况下,缺陷部1807诸如裂纹在阳极化部件1800的制造过程或使用期间会变大。例如,热循环可导致小裂纹缺陷部变大。这样,缺陷部1807可充当水或其他腐蚀诱导剂到达金属基底1802的进入点。例如,腐蚀诱导剂可经由孔1806进入金属氧化物涂层1804的外表面1810,经由缺陷部1807穿过阻隔层1809并到达金属基底1802。在一些情况下,即使已使用水热密封过程将孔1806密封,缺陷部1807仍允许腐蚀诱导剂到达金属基底1802。如果金属基底1802相对易腐蚀,诸如某些7000和2000系列铝合金,金属基底1802可受到腐蚀,从而降低金属氧化物涂层1804的粘附性和阳极化部件1800的完整性。

[0177] 本文所述的方法涉及形成为高性能合金提供改进的防腐性的金属氧化物涂层。图19A至图19C示出了经历根据一些所述实施方案的阳极化过程的部件1900的横截面视图。

[0178] 图19A示出了在使用第一阳极化过程将金属基底1902阳极化之后的部件1900。金属基底1902可以是任何合适的可阳极化材料,诸如合适的铝、铝合金、镁、镁合金、以及它们的合适的组合。在一些实施方案中,金属基底1902由高性能(例如高机械强度)铝合金诸如2000系列或7000系列铝合金构成。在一些实施方案中,金属基底1902由6000系列铝合金诸如6063铝合金构成。在一些实施方案中,金属基底1902由4000系列铝合金诸如4045铝合金构成。在一些实施方案中,铝合金包括至少4.0重量%的锌(例如某些7000系列铝合金中的最低含量的锌)。在一些应用中,铝合金包括至少5.4重量%的锌,以达到至少一种所期望的基底硬度。在一些实施方案中,铝合金包括至少0.5重量%的铜(例如某些2000系列铝合金中的最低含量的铜)。

[0179] 第一阳极化过程将金属基底1902的一部分转化为金属氧化物涂层1904,该金属氧化物涂层包括多孔层1901和阻隔层1909。多孔层1901包括孔1906,这些孔在阳极化过程期间形成;阻隔层1909通常不含孔1906并且位于金属基底1902和多孔层1901之间。多孔层1901和阻隔层1909两者由具体组成取决于金属基底1902的组成的金属氧化物材料303构成。例如,铝合金金属基底1902可转化成对应的氧化铝材料303。

[0180] 在金属基底1902由高性能基底构成的一些情况下,缺陷部1907可形成于金属氧化物涂层1904内。缺陷部1907可与金属基底1902内的某些合金元素相关联,诸如某些2000系列铝合金中的铜和某些7000系列铝合金中的锌。在一些情况下,缺陷部1907可包含一种或

多种合金元素(例如锌或铜)。在一些情况下,缺陷部1907在金属氧化物涂层1904内呈裂纹或空隙形式。缺陷部1907可随机分布在金属氧化物涂层1904内,并且在一些情况下可彼此连接。如上所述,缺陷部1907可充当腐蚀诱导剂到达金属基底1902的路径。

[0181] 在一些实施方案中,第一阳极化过程可产生与常规阳极化过程相比具有较高密度的金属氧化物材料303的多孔层1901。例如,孔1906之间的孔壁1905可比标准II型阳极化过程的孔壁厚。具体来讲,孔壁1905的厚度320可在约10纳米到约30纳米之间的范围内。孔1906的直径1922可在约10纳米到约30纳米之间的范围内。在一些实施方案中,孔1906的直径1922在10纳米到约20纳米之间的范围内。此外,与常规阳极化过程相比,多孔层1901的厚度1912可相对较厚。例如,多孔层1901的厚度1912可在约6微米到约30微米之间的范围内,在一些实施方案中,在约10微米到约15微米之间的范围内。

[0182] 需注意,基于草酸的阳极化在一些情况下可使金属氧化物涂层1904具有黄色色调,这有时与使用基于有机酸的阳极化浴相关联。这种黄色可能是期望的或不期望的,者具体取决于应用。例如,对于消费产品的外表面,具有黄色色调可能是期望的。在一些情况下,如果阳极氧化物涂层1904将被染料或颜料着色,则该黄色色调无关紧要。在其他情况下,具有中性颜色是优选的,而具有黄色色调是不期望的。如果期望的是中性颜色,则可使用阻隔层增厚技术来抵消黄色色调,该阻隔层增厚技术将在下文中参考图19B进行描述。

[0183] 在一些实施方案中,致密金属氧化物涂层1904可使用基于硫酸的阳极化电解质来实现。在具体的实施方案中,电解质具有在约180g/l和约210g/l之间的范围内的硫酸浓度。基于硫酸的电解质的温度在约10°C和约22°C之间的范围内。在约6伏至约20伏之间的阳极化电压范围内,电流密度范围在约0.5A/dm²至约2.0A/dm²之间的范围内。阳极化过程时间可根据金属氧化物涂层1904的目标厚度而变化。在一个具体实施方案中,阳极化时间段在从约10分钟至约100分钟的范围内。

[0184] 尽管存在缺陷部1907,但与常规金属氧化物涂层相比,金属氧化物涂层1904的较高密度和较厚孔壁1905增强了金属氧化物涂层1904的结构完整性。即,缺陷部1907可分布在结构上更致密的金属氧化物涂层1904内,从而减少缺陷部1907充当腐蚀诱导剂到达金属基底1902的进入点的机会。

[0185] 图19B示出了执行第二阳极化过程以进一步增强金属氧化物涂层1904的防腐能力之后的部件1900。第二阳极化过程可促进阳极膜生长而基本上不促进阳极膜溶解,从而使阻隔层1909的厚度1914增加到厚度t。这可通过非成孔电解质实现,诸如以下各项中的一者或多者:Na2B4O5(OH)4 · 8H2O(硼酸钠或硼砂)、H3BO3(硼酸)、C4H6O6(酒石酸)、(NH4)2O · 5B2O3 · 8H2O(五硼酸铵八水合物)、(NH4)2B4O7 · 4H2O(四硼酸铵四水合物)、以及C6H10O4(己二酸或肥酸)。

[0186] 增厚的阻隔层1909可通过在孔1906与金属基底1902之间提供较厚的物理无孔阻隔来增强金属氧化物涂层1904的防腐特性。可选择阳极化过程参数,以便提供从约30纳米至约500纳米的范围内的阻隔层1909厚度t。在一些实施方案中,基于通过薄膜干涉着色向金属氧化物涂层1904提供颜色而选择阻隔层1909的厚度t。需注意,可执行阻隔层增厚过程,而金属氧化物涂层1904的孔结构没有显著改变。即,孔的直径1922可在阻隔层增厚过程之前和之后基本上保持不变。

[0187] 在一些实施方案中,通过在孔1906内注入着色剂诸如染料、颜料或金属并且向部

件1900赋予特定颜色来使金属氧化物涂层1904着色。在其中金属氧化物涂层1904在使用草酸或其他有机酸电解质(例如来自第一阳极化过程)后具有着色色调的一些实施方案中,着色色调与着色剂的颜色组合并增强着色剂的颜色。例如,在有机酸中阳极化引起的黄色色调可与红色着色剂组合,以向金属氧化物涂层1904赋予较深或更偏橘的颜色。同样地,在有机酸中阳极化引起的黄色色调可与蓝色着色剂组合,以向金属氧化物涂层1904赋予绿色。这样,在有机酸中阳极化引起的颜色色调与着色剂的任何合适的组合可用于向金属氧化物涂层1904赋予最终颜色。

[0188] 除了增厚阻隔层1909之外,在非成孔电解质中进行阳极化也可使阻隔层1909的边界平滑化。例如,由一侧的阻隔层1909和另一侧的金属基底1902限定的界面表面1916,阻隔层增厚过程之前的扇形几何结构相比可具有更平滑的轮廓。更平滑化且平坦的界面表面1916和/或孔末端1918可增加镜面反射到金属氧化物涂层1904的可见光,从而增加阳极化部件1900的亮度。除此之外或另选地,阻隔层平滑化过程可使孔1906的孔末端1918变平坦或平滑化,使得平坦的孔末端1918也可对入射光进行镜面反射。这样,平滑的(即,平坦的)界面表面1916和/或孔末端1918可导致光镜面反射离开界面表面1916和/或孔末端1918,从而使金属氧化物涂层1904的外观增亮。

[0189] 在一些实施方案中,为了实现特定的亮度水平或特定颜色,阻隔层平滑化过程是必需的,亮度水平可使用如CIE 1976L*a*b*色彩空间模型标准定义的L*、a*和b*值来测量。一般来讲,L*表示亮度水平,L*值越高,相关联的亮度水平越高。反射黄色的物体将具有正b*值,并且反射蓝色的物体将具有负b*值。反射品红色或红色的物体将具有正a*值,并且反射绿色的物体将具有负a*值。

[0190] 界面表面1916的平坦度或平滑度可被量化为由在界面表面1916的相邻峰和谷之间的距离d定义的轮廓变化。可使用例如部件1900的透射电子显微镜(TEM)横截面图像来测量轮廓变化距离d。在一些实施方案中,界面表面1916实现不超过5纳米至6纳米的轮廓变化。

[0191] 图19C示出了在着色剂颗粒1911任选地沉积在孔1906内以向金属氧化物涂层1904给予期望的颜色之后的部件1900。着色剂颗粒1911可由包括合适的染料、颜料或金属材料的任何合适的着色剂材料构成。在一些实施方案中,着色剂颗粒1911包括黑色染料,诸如Okuno black 402(由总部位于日本的奥野制药工业株式会社制造),以使金属氧化物涂层1904具有饱和的黑色外观。在一些情况下,平滑的界面表面1916可使由着色剂颗粒1911提供的颜色变亮。在一些情况下,阻隔层1909的薄膜干涉效应产生颜色,该颜色与着色剂颗粒1911所提供的颜色结合以产生最终的颜色。除此之外或另选地,在基于有机酸(如草酸)的电解质中阳极化所导致的金属氧化物涂层1904的变色可与由着色剂颗粒1911提供的颜色结合,以产生最终的颜色。即,金属氧化物涂层1904的最终颜色可为上述增亮和赋色技术中的一者或多者的结果。

[0192] 图19D示出了在执行孔密封过程以便有效地封闭孔1906之后的部件1900,由此增强金属氧化物涂层1904的耐腐蚀性以及耐化学性。另外,密封过程可使得金属氧化物涂层1904的外表面适合被用户(例如,电子设备的用户)触摸。此外,如果孔1906包括着色剂颗粒1911,则密封过程可将着色剂颗粒1911保留在金属氧化物涂层1904内。密封过程可使金属氧化物涂层1904的孔壁1905的至少顶部部分的金属氧化物材料303水合。具体地,密封过程

可将金属氧化物材料303转换成其水合形式334,由此引起孔壁1905的膨胀和孔1906的密封。水合金属氧化物材料334的化学性质将取决于金属氧化物材料303的组成。例如,氧化铝(Al_2O_3)可在密封过程期间被水合,以形成勃姆石或其他水合形式的氧化铝。水合和密封的量可根据密封过程条件而变化。在一些实施方案中,金属氧化物涂层1904的孔1906的仅顶部部分被密封,而在一些实施方案中,金属氧化物涂层1904的孔1906的基本上全部长度被密封。可使用任何合适的孔密封过程,包括将部件1900暴露于热水溶液或蒸汽。在某些情况下,向水溶液中加入添加剂,诸如醋酸镍或商业添加剂,诸如(由总部位于日本的奥野制药工业株式会社(Okuno Chemical Industries Co.,Ltd.)制造的)Okuno Chemical H298。

[0193] 在密封之后,金属氧化物涂层1904可向部件1900提供优异的硬度和抗划伤性并向部件1900提供期望的外表外观。金属氧化物材料303的相对较大的密度使得金属氧化物涂层1904比传统的阳极氧化物涂层更硬且更耐化学腐蚀,这可能在金属氧化物涂层1904对应于消费产品(例如,图17的设备)的外表面的应用中非常有用。在一些实施方案中,部件1900上的金属氧化物涂层1904的特征在于具有至少200HV的硬度值。

[0194] 部件1900的耐腐蚀性可例如根据ASTM B117、ISO9227、JIS Z 2371和ASTM G85标准使用标准化盐雾试验来测量。在特定实施方案中,部件1900使用ASTM B117标准盐雾技术测得具有约336小时的盐雾测试耐腐蚀性测量。还可例如根据ASTM D1141-98标准使用海水试验来测量耐腐蚀性。示出在盐雾和海水方法中测试的具有带有增厚阻隔层的阳极膜的样品的改善的耐腐蚀性的示例在下文中参考图8至图12进行描述。与具有标准II型金属氧化物涂层的部件(即,未增厚阻隔层)相比,这表现出明显的改进。在一些实施方案中,金属氧化物涂层1904的最终厚度(包括厚度1912和厚度t)介于约6微米与约30微米之间。

[0195] 图20示出了根据一些实施方案的指示用于形成金属氧化物涂层的流程图2000。在2002处,基底经历任选的表面预处理。在一些实施方案中,表面预处理包括对基底的表面进行抛光以产生镜面抛光反射。在一些实施方案中,基底表面被抛光,直到表面达到如在20度反射下测得的1500光泽度单位或更大的光泽度值。在特定实施方案中,在20度反射下测得的光泽度值为约1650光泽度单位。在一些实施方案中,阳极化之前基底表面的平坦度/平滑度水平可能是重要的,以便有助于在执行阻隔层增厚过程之后实现足够平滑的阻隔层(参见图19C)。在其他实施方案中,基底经历纹理化过程,诸如磨料喷砂和/或化学蚀刻过程,以便在基底表面上形成喷砂或无光泽纹理。其他表面预处理过程可包括去油和去污(例如,暴露于硝酸溶液1-3分钟)。但是,对于镜面抛光表面,应注意确保去油和去污不会严重损坏基底的镜面抛光表面。基底可由任何合适的可阳极化材料(诸如合适的铝合金)构成。

[0196] 在2004处,使用第一阳极化过程来形成金属氧化物涂层。在一些情况下,第一阳极化过程涉及使用包括草酸或硫酸的第一电解质。在一些实施方案中,第一电解质包括草酸和硫酸的混合物。在一些实施方案中,具有浓度介于约180g/L与约210g/L之间的硫酸、保持在约10°C与约22°C之间的温度下并且使用介于约0.5A/dm²与约2.0A/dm²之间的电流密度的电解质被用于形成厚度介于约6微米与约30微米之间的多孔金属氧化物涂层。

[0197] 在2006处,使用可被称为阻隔层增厚过程的第二阳极化过程来使金属氧化物涂层的阻隔层增厚。阻隔层增厚过程可在非成孔电解质中进行。在一些实施方案中,非成孔电解质包含非成孔剂,诸如以下各项中的一者或者者: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (硼酸钠或硼砂)、 H_3BO_3 (硼酸)、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (酒石酸)、 $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (五硼酸铵八水合物)、 $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(四硼酸铵四水合物)、和C₆H₁₀O₄(己二酸或肥酸)。

[0198] 在一些实施方案中,阻隔层增厚过程涉及在使用约100V与约400V之间的电压的包含浓度介于约10g/L与30g/L之间的非成孔剂、在约8°C与40°C之间的阳极化温度下保持约1分钟至2分钟的时间段的电解质中进行阳极化。阳极化过程的电压可部分地根据由阻隔层提供的期望的干涉着色而变化。在一些实施方案中,使用具有低电流密度的介于约200伏和约500伏之间的电压。在特定实施方案中,施加DC电压并以约1伏/秒的速率增加,直到实现约200伏和约500伏之间的电压并维持约5分钟。

[0199] 在2008处,金属氧化物涂层任选地使用任何合适的着色过程着色。在一些实施方案中,染料、颜料、金属或它们的合适组合沉积在金属氧化物涂层的孔内,以获得期望的颜色。在2010处,金属氧化物涂层被密封,以至少密封金属氧化物涂层内的孔的顶部部分。这可增加金属氧化物涂层的机械强度和耐腐蚀性。

[0200] 图21A和图21B示出了在II型阳极化过程之后且在阻隔层增厚过程之前的部件的TEM横截面图像。该部件包括基底2102、阳极氧化物膜2104和阻隔层2106。基底2102由6063铝合金构成。阳极氧化膜2104由基于硫酸的(II型)阳极化过程形成,并且具有介于约10纳米至约20纳米之间的孔径。阻隔层2106的厚度在约10纳米与约20纳米之间的范围内。

[0201] 图22A和图22B示出了在阻隔层增厚过程之后的图5A和图5B的部件的TEM横截面图像。在该示例中,使用具有硼砂的电解质。阻隔层2106的厚度增加到约60纳米与约70纳米之间并且发现其为基底2102提供了良好的防腐蚀保护。

[0202] 图23A和图23B示出了在执行阻隔层增厚过程之前和之后的阳极膜的SEM横截面图像。图23A示出了在阳极化过程将基底2302的一部分转换成金属氧化物层2304之后的部件700。基底2302由6063铝合金构成,并且使用基于硫酸的(II型)阳极化过程来进行阳极化。所得到的金属氧化物膜层2304具有孔2306和厚度介于约10nm与约20nm之间的阻隔层2309。图23B示出了在阻隔层增厚过程之后的部件700,并且其中阻隔层2309被增厚介于至约300nm与约500nm之间的厚度2310。

[0203] 具有增厚阻隔层的阳极膜的耐腐蚀性评估可使用任何合适的试验过程来确定。例如,可对阳极化基底进行盐雾试验或海水试验,并且然后通过目视和/或通过颜色测量进行检查以确定是否存在颜色变化。图8至图12示出了在盐雾试验和海水试验之前和之后具有和不具有增厚的阻隔层的铝合金样本,从而指示用于保护底层基底免受腐蚀的增厚的阻隔层的有效性。在进行盐雾或海水试验之前,使用黑色染料(即,Okuno Black 402)对图24至图28中的每个样品进行染色以产生饱和的黑色,以便容易确定由于腐蚀导致的任何颜色变化。在盐雾或海水试验之后,使用标准CIE 1976L*a*b*色彩空间模型测量来对每个样品的颜色进行目视评估和测量。

[0204] 图24示出了在根据ASTM B117标准程序进行336小时的盐雾试验程序之前和之后的定制6063铝合金样品2402、2404、2406和2408的透视图。样品2408包括未经历盐雾试验程序的不具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样品2404包括经历盐雾试验程序之后的不具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样品2406包括未经历盐雾试验程序的具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样品2408包括经历盐雾试验程序之后的具有增厚阻隔层的II型阳极膜。下面的表6总结了盐雾试验程序之前和之后的L*a*b*值。

[0205] 表6-6063铝合金(定制)盐雾试验

	非增厚的阻隔层			增厚的阻隔层		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
[0206]	之前	29.10	-0.52	-2.65	30.95	-0.90
	之后	19.22	-0.64	-5.24	30.02	-0.83
	差值	9.88	0.12	2.59	0.93	-0.07
[0207] 如图24所示,与经过盐雾试验的具有增厚阻隔层的样品2408相比,不具有增厚阻隔层的样品2404在相同的盐雾试验后明显暗得多。表6显示了与具有增厚阻隔层的样品2408的L*和b*值相比,不具有增厚阻隔层的样品2404的L*和b*值的差异大得多。						

[0208] 图25示出了在根据ASTM B117标准程序进行336小时的盐雾试验程序之前和之后的市场级6063铝合金样品2502、2504、2506和2508的透视图。样品2502包括未经历盐雾试验程序的不具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样品2504包括经历盐雾试验程序之后的不具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样品2506包括未经历盐雾试验程序的具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样品2508包括经历盐雾试验程序之后的具有增厚阻隔层的II型阳极膜。下面的表7总结了盐雾试验程序之前和之后的市场级6063基底样品的L*a*b*值。

[0209] 表7-6063铝合金(市场级) 盐雾试验

	非增厚的阻隔层			增厚的阻隔层		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
[0210]	之前	28.31	-0.75	-2.87	31.84	-1.24
	之后	16.67	-1.69	-5.39	24.13	-1.98
	差值	11.64	0.94	2.52	7.71	0.74
[0211] 图25表明,与经过盐雾试验的具有增厚阻隔层的样品2508相比,不具有增厚阻隔层的样品2504在相同的盐雾试验后明显更暗。表7显示了与具有增厚阻隔层的样品2508的L*值相比,不具有增厚阻隔层的样品2504的L*值的差异大得多。						

[0212] 图26示出了在根据ASTM B117标准程序进行336小时的盐雾试验程序之前和之后的7000系列铝合金样品2602、2604、2606和2608的透视图。样品2602包括未经历盐雾试验程序的不具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样品2604包括经历盐雾试验程序之后的不具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样品2606包括未经历盐雾试验程序的具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样品2608包括经历盐雾试验程序之后的具有增厚阻隔层的II型阳极膜。下面的表8总结了盐雾试验程序之前和之后的7000系列合金基底的L*a*b*值。

[0213] 表8-7000系列铝合金盐雾试验

	非增厚的阻隔层			增厚的阻隔层		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
[0214]	之前	29.06	-0.61	-2.88	32.01	-1.11
	之后	22.65	-1.06	-4.13	31.33	-1.07
	差值	6.41	0.45	1.25	0.68	-0.04
[0215] 图26表明,与经过盐雾试验的具有增厚阻隔层的样品2608相比,不具有增厚阻隔层的样品2604在相同的盐雾试验后明显更暗。表8显示了与具有增厚阻隔层的样品2608的L*值相比,不具有增厚阻隔层的样品2604的L*值的差异大得多。						

[0216] 图27示出了在根据ASTM D1141-98标准试验程序(不含重金属)进行海水试验程序之前和之后的市场级6063铝合金样品2702、2704、2706和2708的透视图。使用根据ASTM

D1141-98,公式a,表x1.1,第6部分的海水试验程序。具体地,将42克“海盐”与具有8.1至8.3的pH值的1升去离子水混合。将样品浸渍168个小时。

[0217] 样品2702包括未经历海水试验过程的不具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样品2704包括经历海水试验程序之后的不具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样品2706包括未经历海水试验过程的具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样品1108包括经历海水试验程序之后的具有增厚阻隔层的II型阳极膜。下面的表9总结了海水试验程序之前和之后的市场级6063铝合金基底的L*a*b*值。

[0218] 表9-6063铝合金(市场级)海水试验

	非增厚的阻隔层			增厚的阻隔层		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
之前	28.42	-0.83	-3.12	31.04	-1.14	-3.46
之后	18.55	-0.96	-3.79	28.13	-1.78	-2.57
差值	9.87	0.13	0.67	2.91	0.64	-0.89

[0220] 图27指示在相同的海水试验之后,与具有增厚的阻隔层的样本2708相比较,不具有增厚的阻隔层的样本2704在海水试验之后明显更暗。表9指示与具有增厚的阻隔层的样本2708的L*值相比,不具有增厚的阻隔层的样本2704的L*值存在更大差异。

[0221] 图28示出了根据以上参考图27描述的相同ASTM D1141-98标准试验程序进行海水试验程序之前和之后,市场级4045铝合金样本2802、2804、2806和2808的透视图。样本2802包括未进行过海水试验程序的不具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样本1202包括进行过海水试验程序的不具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样本2806包括未进行过海水试验程序的具有增厚阻隔层的II型阳极膜。样本1208包括进行过海水试验程序的具有增厚阻隔层的II型阳极膜。下面的表10总结了在海水试验程序前后市场级4045铝合金基底的L*a*b*值。

[0222] 表10-4045铝合金(市场级)海水试验

	非增厚的阻隔层			增厚的阻隔层		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
之前	30.87	0.33	-0.16	31.14	-0.01	-6.42
之后	27.24	0.91	1.34	28.15	-0.21	-6.28
差值	3.63	-0.58	-1.50	2.99	0.20	-0.14

[0224] 图28指示在相同的海水试验之后,与具有增厚的阻隔层的样本2808相比较,不具有增厚的阻隔层的样本2804在海水试验之后明显更暗。表10指示与具有增厚的阻隔层的样本2808的L*值相比,不具有增厚的阻隔层的样本2804的L*值存在更大差异。

[0225] 以上参照图24至图28和表6至表10的结果指示,本文所述的阻隔层增厚过程可改善多种类型的铝合金基底中的任一种铝合金基底的耐腐蚀性和变色性。在一些实施方案中,在根据ASTM B117标准的盐雾试验后或在根据ASTM D1141-98标准的海水试验之后,阳极膜的L*值变化不超过9。

[0226] 代表性实施方案

[0227] 在一些实施方案中,描述了一种对阳极膜进行着色的方法,该阳极膜包括阻隔层上方的多孔层。该方法包括:对阳极膜的孔的孔末端和阻隔层与多孔层之间的界面表面进行平滑化;以及在所述多孔层的孔内沉积颜料。在一些实施方案中,该方法还包括使用阳极

化过程来形成阳极膜，其中在形成阳极膜之前，对金属基底进行抛光，使得金属基底在阳极化之前具有均匀金属表面。在一些实施方案中，该方法还包括加宽孔，以便允许更多的颜料沉积在孔内。在一些实施方案中，颜料具有至少20纳米的直径。在一些实施方案中，对界面表面进行平滑化包括：在非成孔电解质中电解阳极膜。在一些实施方案中，非成孔电解质包含硼酸钠或硼酸。在一些实施方案中，电解涉及使用大于约50伏的电压。在一些实施方案中，对界面表面进行平滑化包括：增加阻隔层的厚度，其中阻隔层的厚度增加到通过薄膜干涉向阳极膜添加着色色调的预先确定的厚度。在一些实施方案中，颜料由氧化钛构成，从而给予阳极膜白色外观。在一些实施方案中，颜料由碳黑构成，从而给予所述阳极膜黑色外观。

[0228] 在一些实施方案中，描述了一种金属制品。该金属制品包括：金属基底；以及阳极膜，该阳极膜覆盖金属基底，该阳极膜包括：具有在其中注入有颜料的孔的多孔层；和被定位在多孔层和金属基底之间的阻隔层，其中阻隔层与金属基底之间的界面表面足够平滑以将入射到阳极膜的顶表面的光朝向孔内的颜料引导。在一些实施方案中，阻隔层的厚度大于约150纳米。在一些实施方案中，颜料由氧化钛构成以向阳极膜赋予白色外观，或由碳黑构成以向阳极膜赋予黑色外观。

[0229] 在一些实施方案中，描述了一种用于电子设备的壳体。该壳体包括：金属基底；以及阳极膜，该阳极膜覆盖金属基底，该阳极膜包括：具有其中带有颜料的孔的多孔层；以及被定位在多孔层和金属基底之间的阻隔层，其中阻隔层具有大于约150纳米的厚度。在一些实施方案中，阻隔层的厚度介于约150纳米和500纳米之间。在一些实施方案中，颜料由氧化钛构成，从而给予阳极膜白色外观。在一些实施方案中，阳极膜内的氧化钛的重量%大于约1.0重量%。在一些实施方案中，阳极膜内的氧化钛的重量%介于约1.5和约30之间。在一些实施方案中，颜料由碳构成，从而给予阳极膜黑色外观。在一些实施方案中，多孔层的厚度介于约6微米和20微米之间。

[0230] 在一些实施方案中，描述了一种形成白色外观金属氧化物膜的方法。该方法包括：通过在第一电解质中阳极化基底形成金属氧化物膜的第一层；以及通过在不同于第一电解质的第二电解质中对基底进行阳极化来形成金属氧化物膜的第二层，其中第二层比第一层更多孔并具有对入射到金属氧化物膜的外表面的可见光进行漫反射的孔壁表面，以便向金属氧化物膜赋予白色外观。在一些实施方案中，该方法还包括通过在非成孔电解质中对基底进行阳极化来对金属氧化物膜的阻隔层进行平滑化，其中阻隔层具有不超过阻隔层的厚度的约6%的轮廓变化。在一些实施方案中，阻隔层的厚度介于约150nm和约800nm之间。在一些实施方案中，非成孔电解质包括以下各项中的至少一者：硼酸、硼砂、五硼酸铵八水合物、四硼酸铵四水合物、己二酸、己二酸铵、酒石酸铵、柠檬酸、马来酸、乙醇酸、邻苯二甲酸、碳酸钠、硅酸、或氨基磺酸。在一些实施方案中，第一电解质包括草酸或硫酸，并且第二电解质包括磷酸。在一些实施方案中，白色外观金属氧化物膜被表征为具有至少80的L*值、介于约-3和约+6之间的b*值、以及介于约-3和约+3之间的a*值。在一些实施方案中，白色外观金属氧化物膜被表征为具有至少约70的W₁₀值和不大于约10的Δ L*值。

[0231] 在一些实施方案中，描述了一种具有白色外观的阳极化基底。该阳极化基底包括阳极涂层，该阳极涂层包括：第一金属氧化物层，该第一金属氧化物层具有对应于阳极化基底的外表面的外表面；以及第二金属氧化物层，该第二金属氧化物层邻近第一金属氧化物

层，其中该第二金属氧化物层比第一金属氧化物层更多孔并具有对入射到阳极涂层的外表面的可见光进行漫反射的孔壁表面，以便向阳极涂层赋予白色外观。在一些实施方案中，阳极涂层具有至少75的W₁₀值。在一些实施方案中，阳极涂层的阻隔层的厚度介于约150纳米和约800纳米之间。在一些实施方案中，阳极涂层具有约150HV或更高的硬度值。在一些实施方案中，第一金属氧化物层具有约3微米或更大的厚度，并且第二金属氧化物层具有约2微米或更大的厚度。在一些实施方案中，阳极涂层的阻隔层具有不超过阻隔层的厚度的约6%的轮廓变化。在一些实施方案中，阳极化基底具有80或更高的L*值。在一些实施方案中，阳极化基底具有介于约-3和约+6之间的b*值。在一些实施方案中，阳极化基底具有介于约-3和约+3之间的a*值。

[0232] 在一些实施方案中，描述了一种用于电子设备的壳体。该壳体包括：铝合金基底；以及设置在铝合金基底上的具有白色外观的阳极涂层，该阳极涂层包括：第一金属氧化物层；第二金属氧化物层，该第二金属氧化物层邻近第一金属氧化物层，其中该第二金属氧化物层的孔壁结构对入射可见光进行漫反射；以及阻隔层，该阻隔层被定位在第二金属氧化物层和铝合金基底之间，其中该阻隔层的厚度介于约150纳米和约800纳米之间。在一些实施方案中，阻隔层的厚度为阳极涂层的总厚度的至少约6%。在一些实施方案中，阳极涂层具有80或更高的L*值、介于约-3和约+6之间的b*值、以及介于约-3和约+3之间的a*值。在一些实施方案中，阳极涂层具有至少75的W₁₀值。

[0233] 在一些实施方案中，描述了一种对铝合金基底进行阳极化的方法。该方法包括：通过在第一电解质中对铝合金基底进行阳极化来在铝合金基底上形成金属氧化物膜，该金属氧化物膜包括多孔层和阻隔层；以及通过在不同于第一电解质的第二电解质中对铝合金基底进行阳极化来增加阻隔层的厚度层，其中阻隔层的最终厚度在约50纳米至约500纳米之间的范围内，其中多孔层包括具有在约10纳米至约30纳米之间的范围内的直径的孔。在一些实施方案中，铝合金基底上的金属氧化物膜的硬度为约200HV或更高。在一些实施方案中，第一电解质包括硫酸、草酸、或硫酸和草酸的混合物。在一些实施方案中，第二电解质包括以下各项中的一者或者者：Na2B4O5(OH)4 · 8H2O (硼酸钠或硼砂)、H3BO3 (硼酸)、C4H6O6 (酒石酸)、(NH4)2O · 5B2O3 · 8H2O (五硼酸铵八水合物)、(NH4)2B4O7 · 4H2O (四硼酸铵四水合物)、或C6H10O4 (己二酸或肥酸)。在一些实施方案中，多孔层的厚度介于约6微米和约30微米之间。

[0234] 在一些实施方案中，描述了一种阳极化部件。该阳极化部件包括：铝合金基底；以及阳极膜，该阳极膜设置在铝合金基底上，该阳极膜包括：外部氧化物层，该外部氧化物层具有与阳极化部件的外表面对应的外表面，其中该外部氧化物层包括具有在约10纳米至约30纳米之间的范围内的直径的孔；和阻隔层，该阻隔层被定位在外部氧化物层和铝合金基底之间，其中该阻隔层的厚度在约50纳米至约500纳米之间的范围内。在一些实施方案中，孔具有在约10纳米至约20纳米之间的范围内的直径。在一些实施方案中，孔由具有在约10纳米至约30纳米之间的范围内的厚度的孔壁来限定。在一些实施方案中，铝合金基底包括7000系列铝合金或2000系列铝合金。在一些实施方案中，铝合金基底包括至少4.0重量%的锌和至少0.5重量%的铜。在一些实施方案中，外部氧化物层的厚度在约6微米至约30微米之间的范围内。在一些实施方案中，阳极膜具有约200HV或更高的硬度值。在一些实施方案中，阳极膜具有掺入其中的黑色染料，其中在根据ASTM B117标准的盐雾试验之后或在根据

ASTM D1141-98标准的海水试验之后,该阳极膜的L*值变化不超过9。

[0235] 在一些实施方案中,描述了一种用于电子设备的壳体。该壳体包括:具有至少4.0重量%的锌的铝合金基底;以及阳极涂层,该阳极涂层设置在铝合金基底上,该阳极涂层包括:外部氧化物层,该外部氧化物层具有带有在约10纳米至约30纳米之间的范围内的直径的密封孔;和阻隔层,该阻隔层被定位在外部氧化物层和铝合金基底之间,其中该阻隔层的厚度在约30纳米至约500纳米之间的范围内。在一些实施方案中,外部氧化物层的厚度在约6微米至约30微米之间的范围内。在一些实施方案中,如从阳极涂层的外表面测量的阳极涂层具有约200HV或更高的硬度值。在一些实施方案中,孔具有范围从约10纳米到约20纳米的直径。在一些实施方案中,孔由厚度在从约10纳米至约30纳米的范围内的孔壁限定。在一些实施方案中,铝合金基底具有至少5.4重量%的锌。在一些实施方案中,铝合金基底包括至少0.5重量%的铜。

[0236] 在上述描述中,为了说明的目的,所使用的基本命名提供对所述实施方案的彻底理解。然而,对于本领域的技术人员而言将显而易见的是,实践所述实施方案不需要这些具体细节。因此,出于例证和描述的目的,呈递了对本文所述的具体实施方案的上述描述。它们并非旨在是穷举性的或将实施方案限制为所公开的精确形式。对于本领域的普通技术人员而言将显而易见的是,根据上面的教导内容,许多修改和变型是可能的。

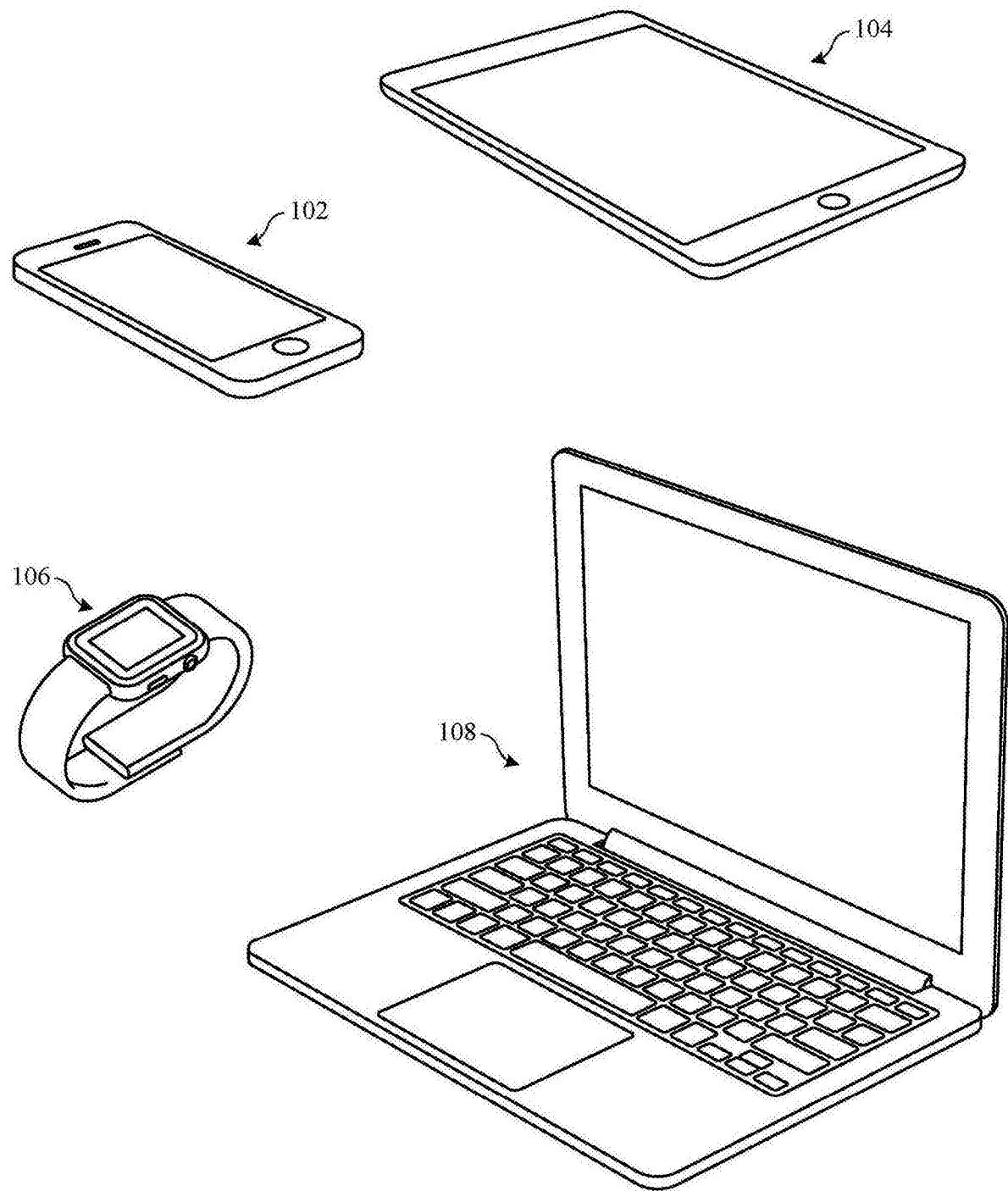


图1

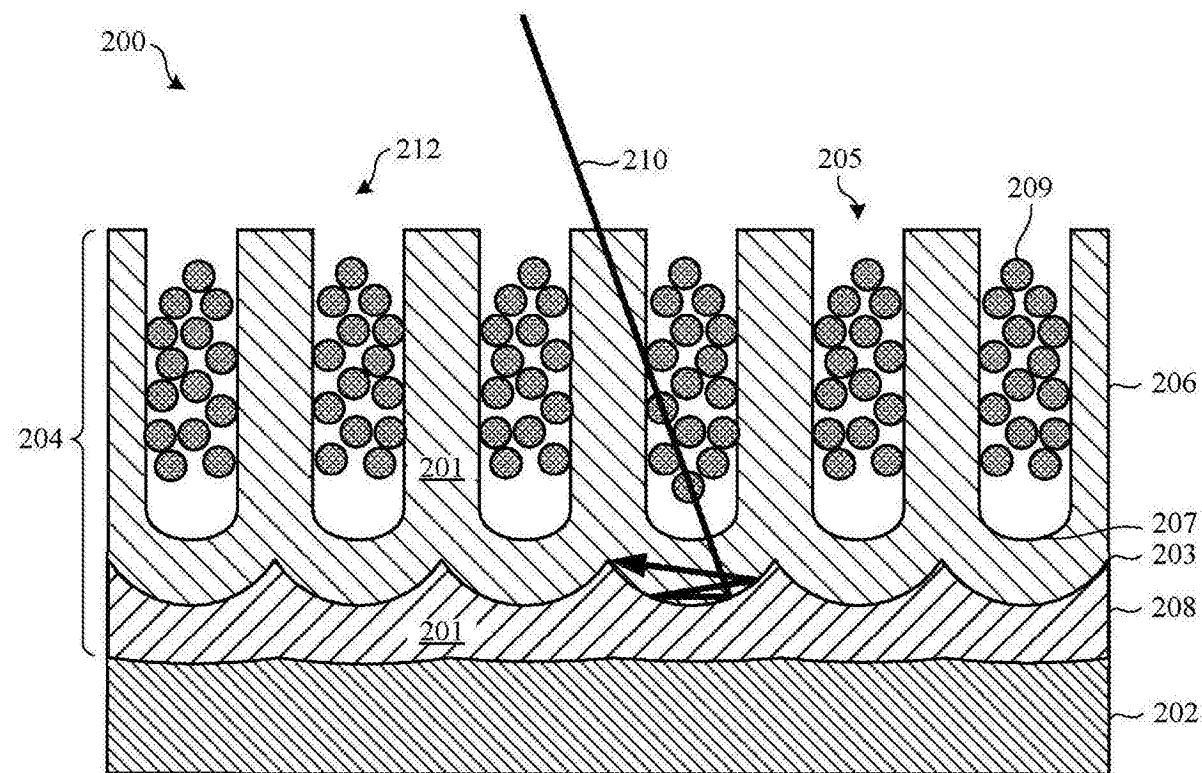


图2

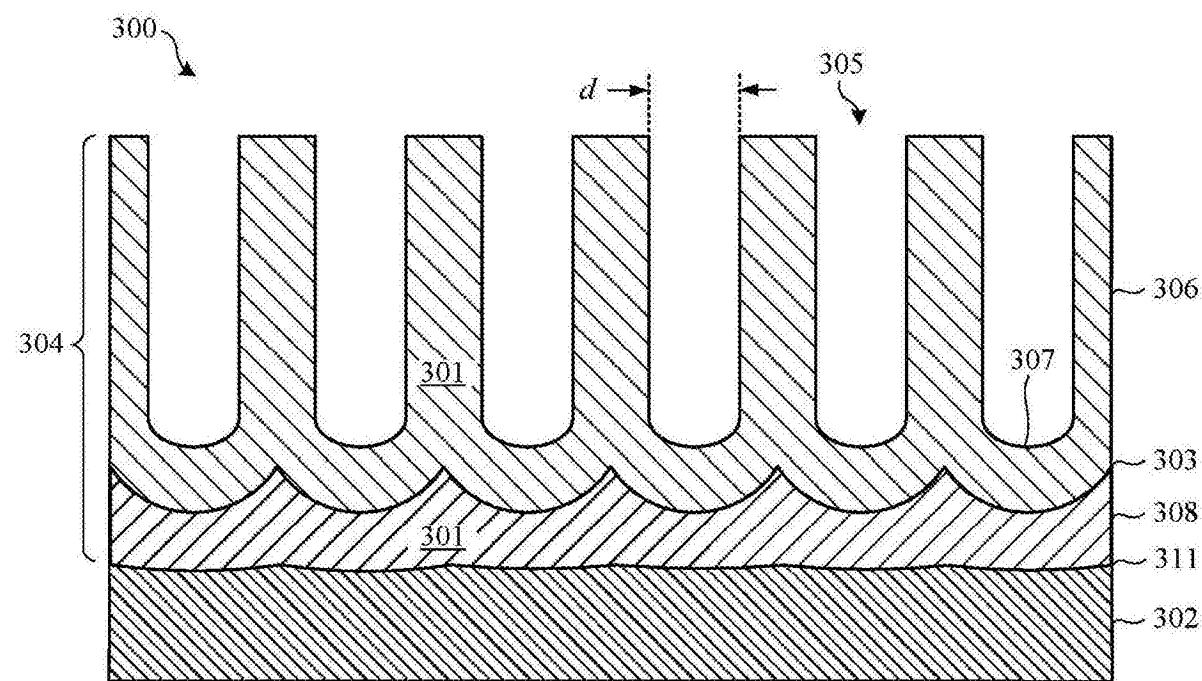


图3A

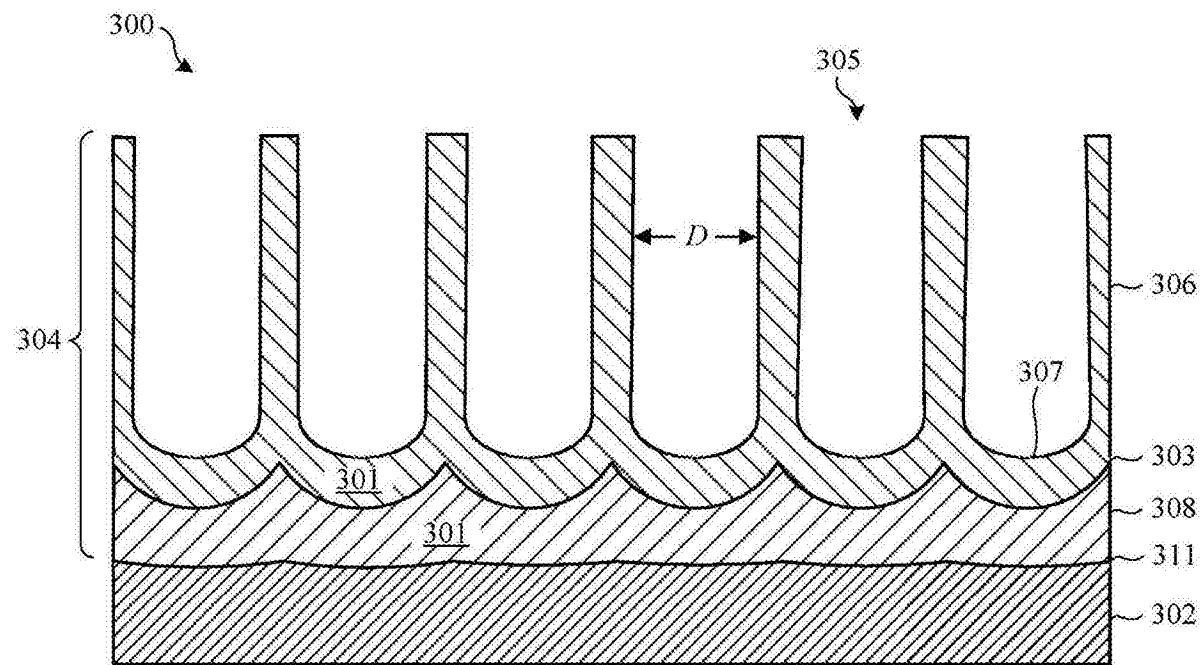


图3B

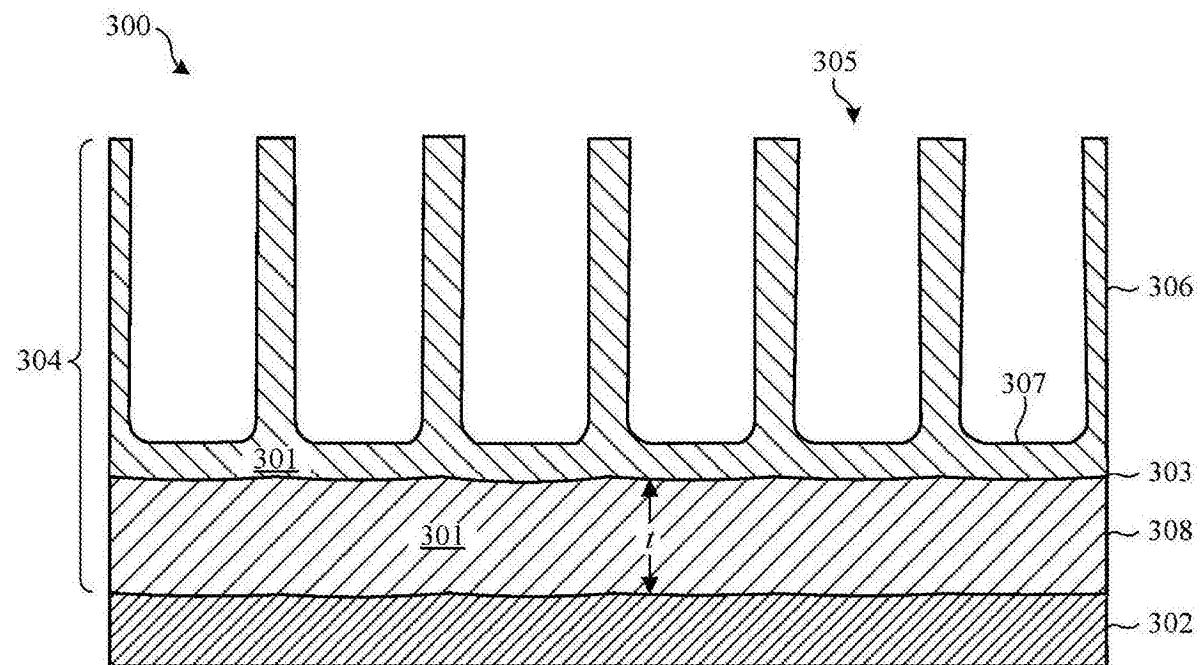


图3C

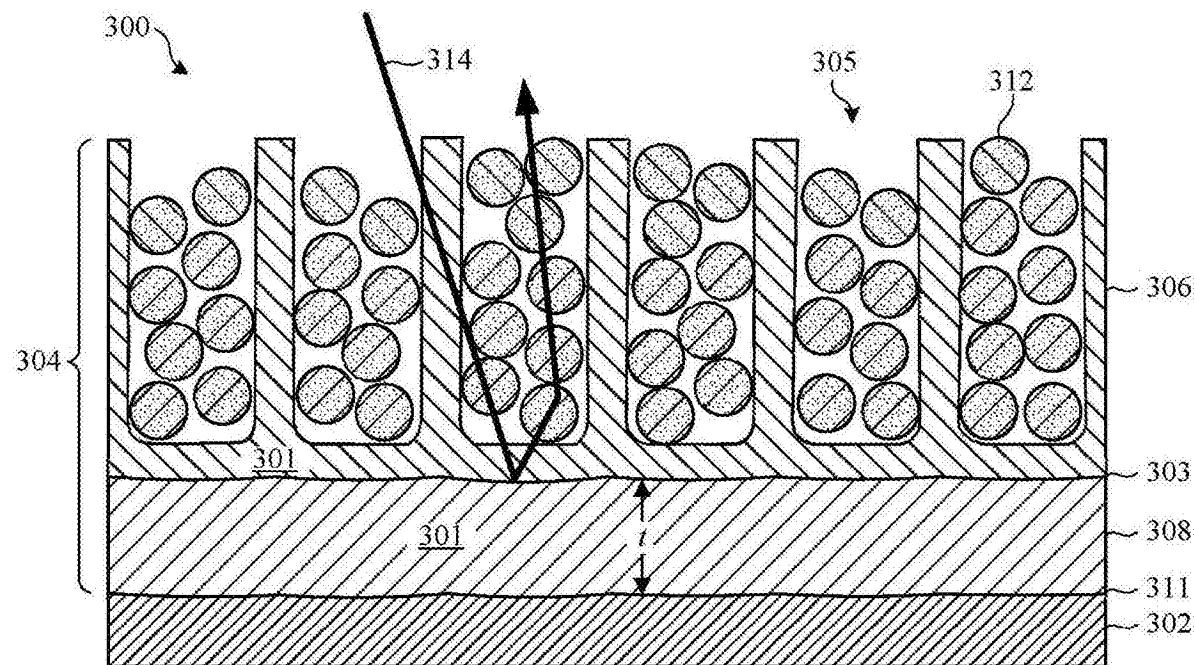


图3D

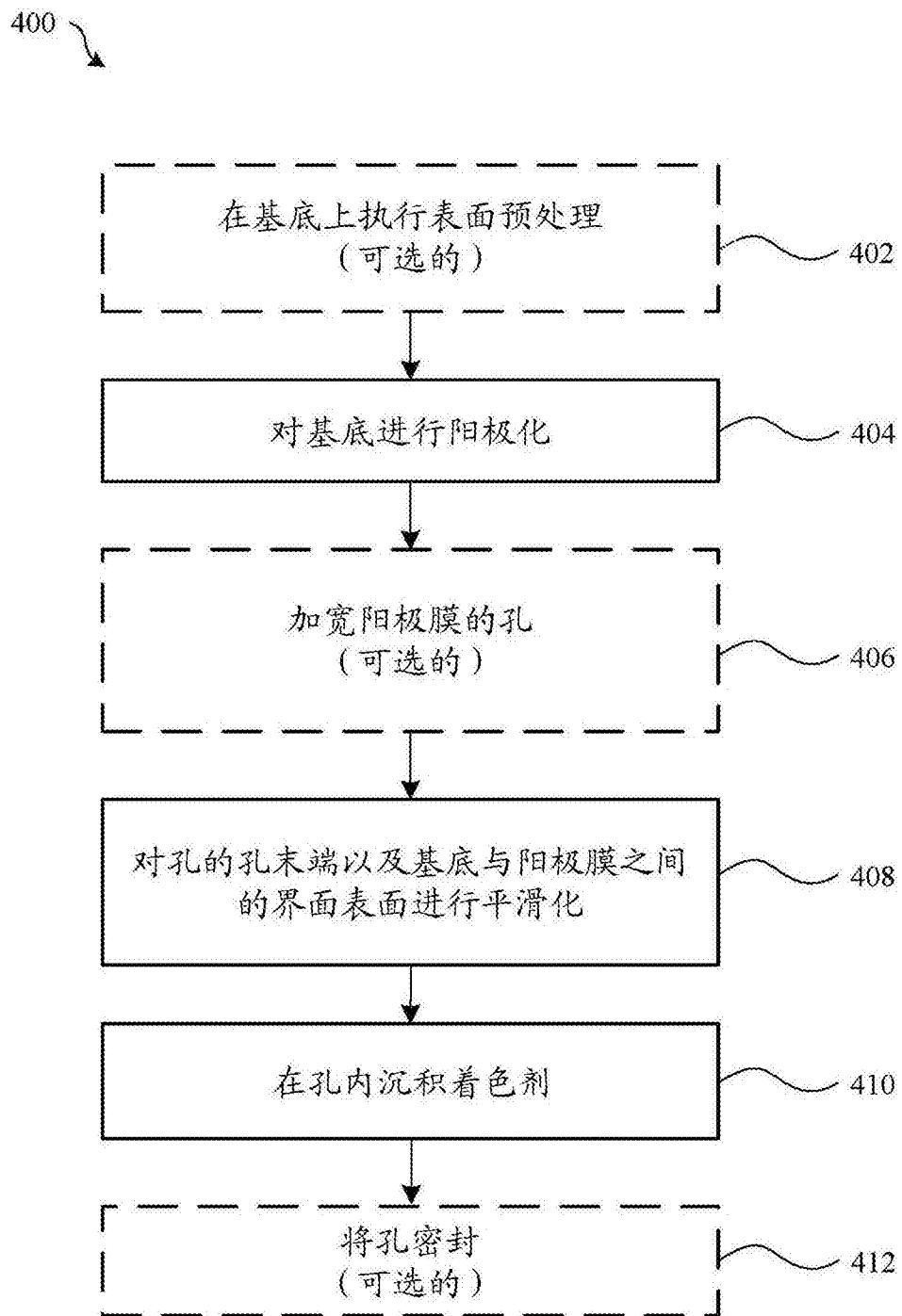


图4

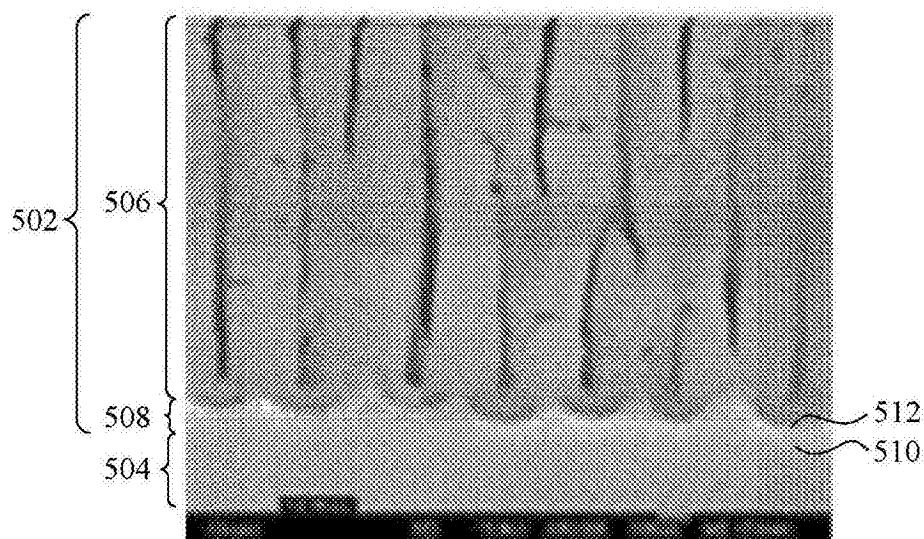


图5A

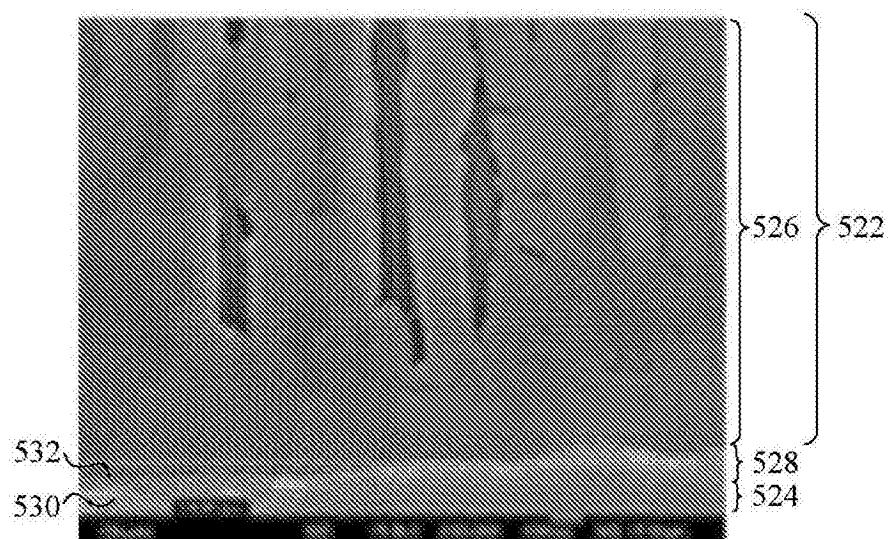


图5B

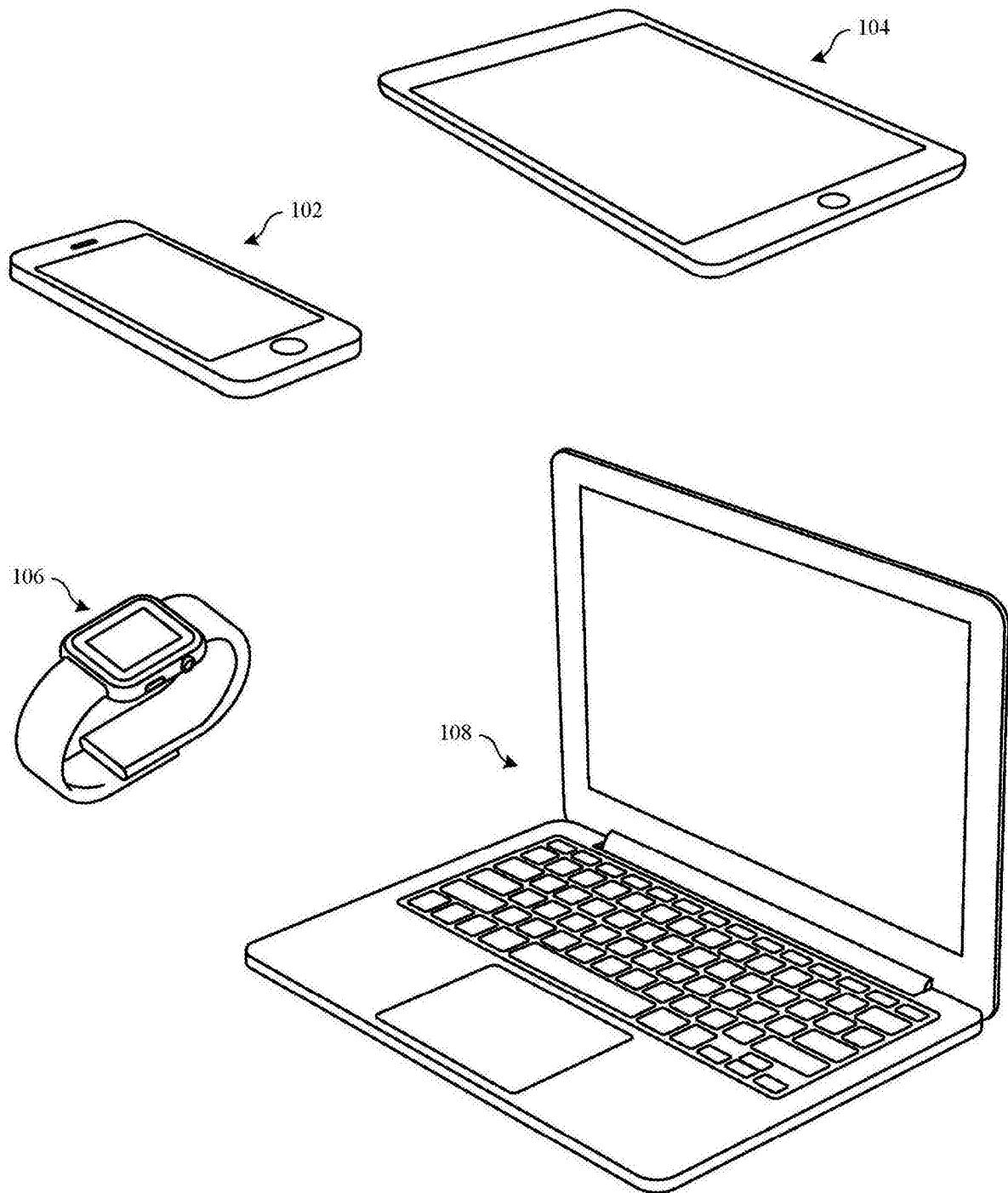


图6

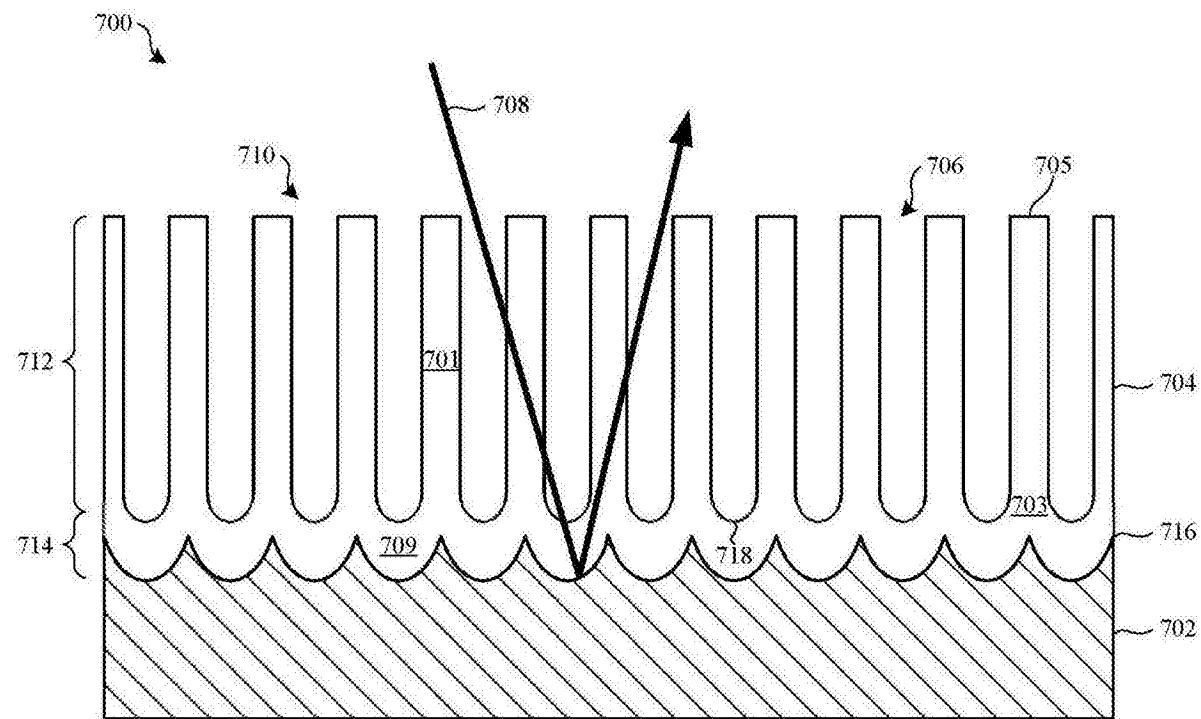


图7

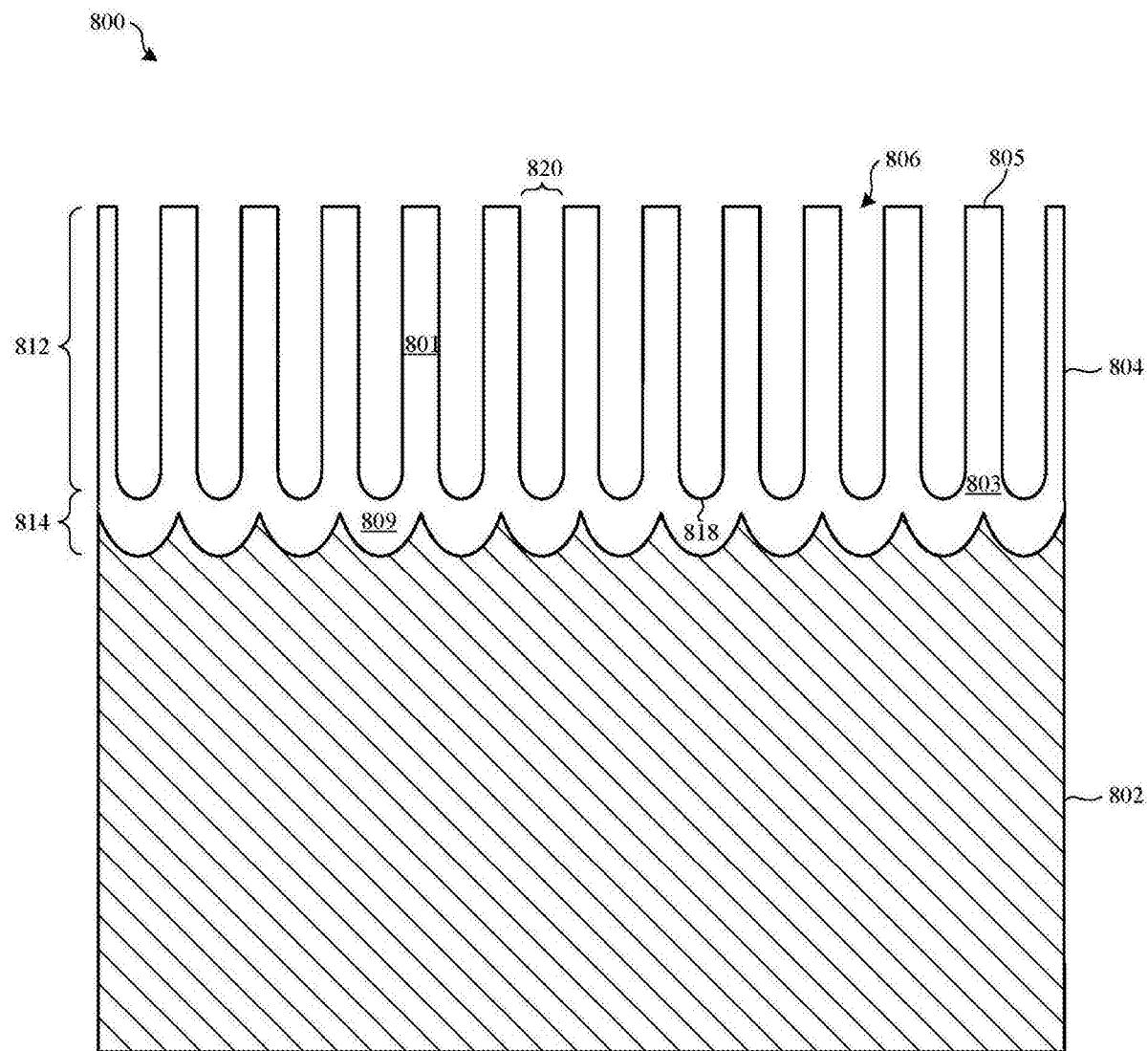


图8A

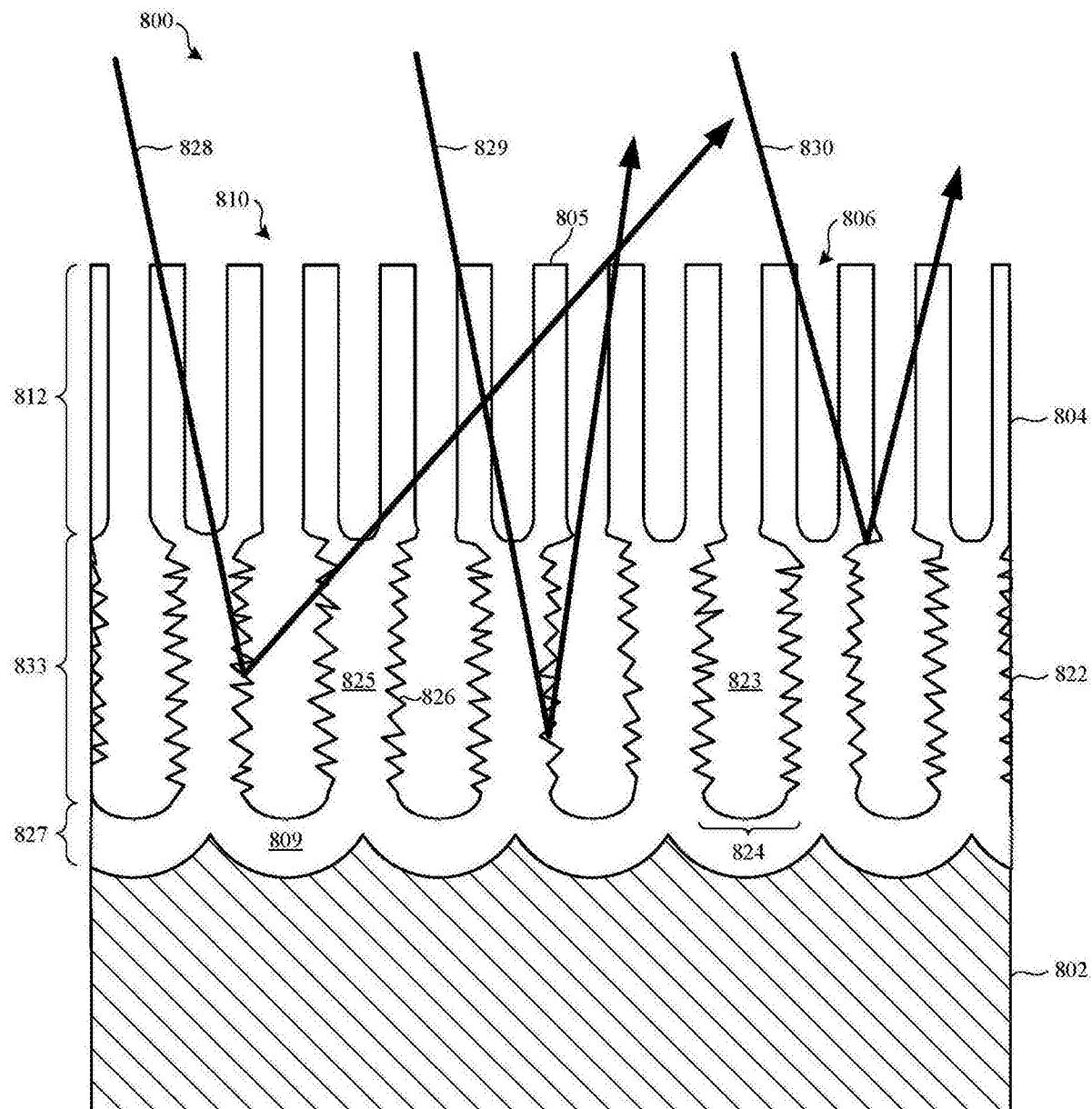


图8B

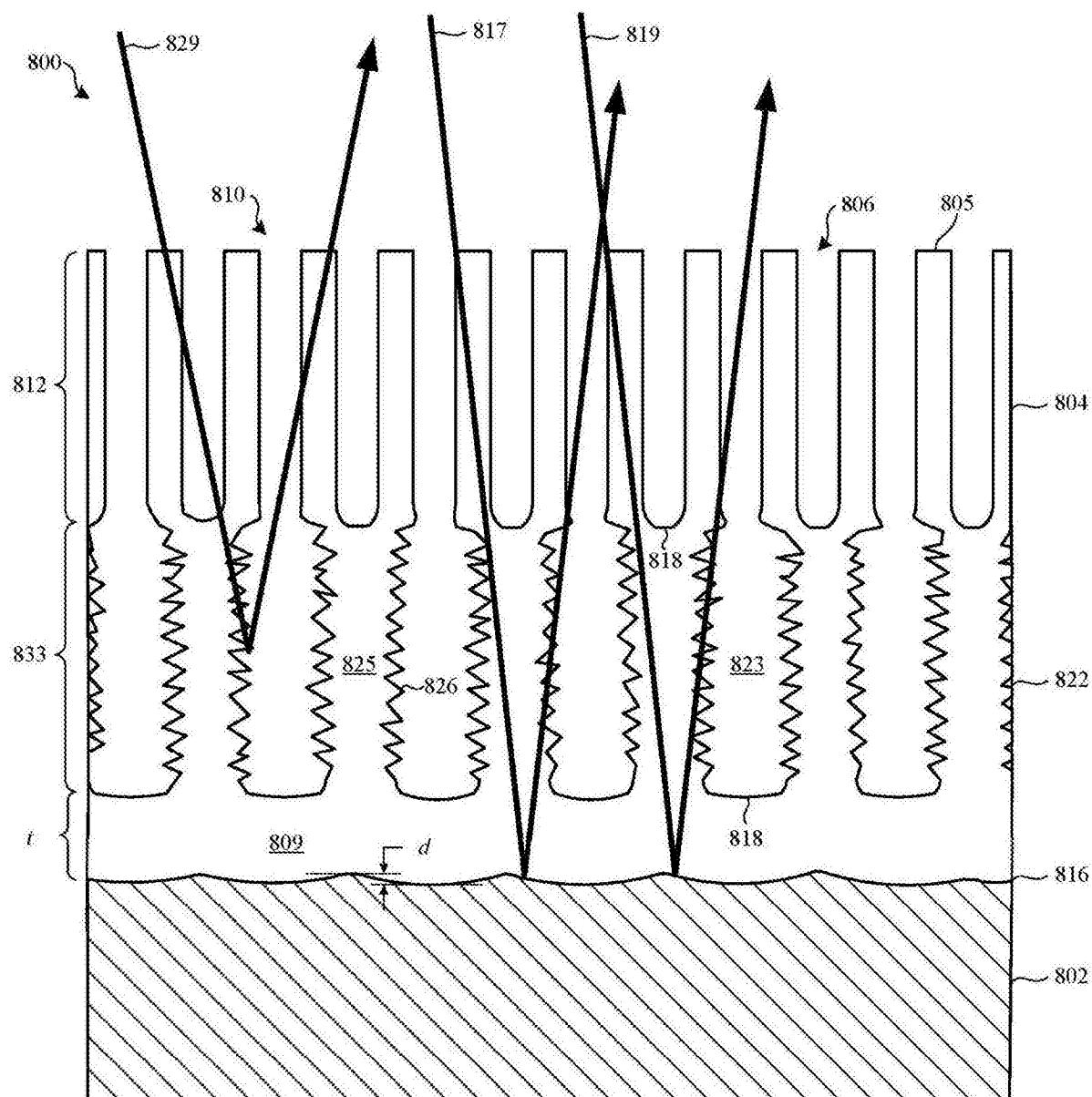


图8C

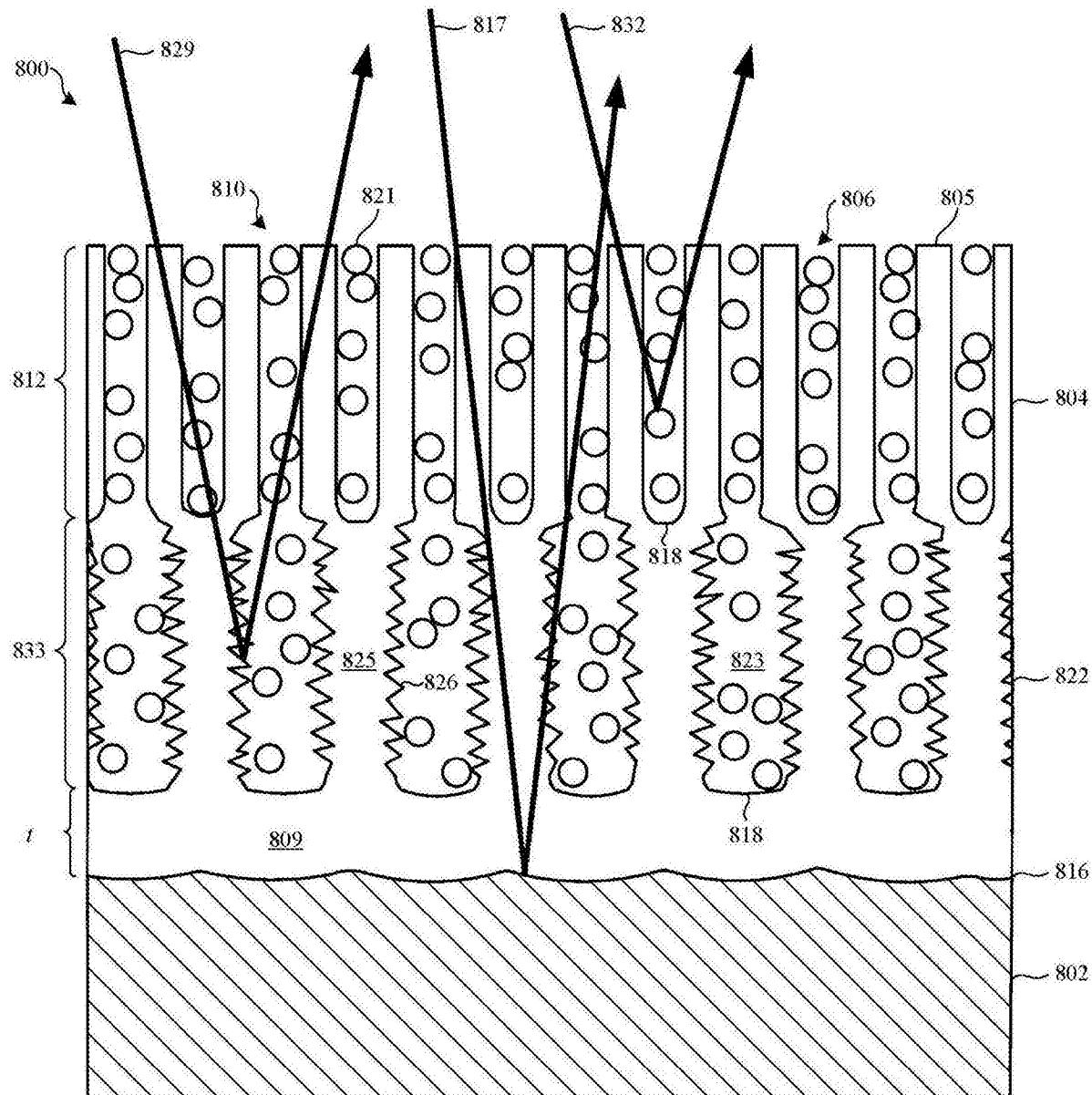


图8D

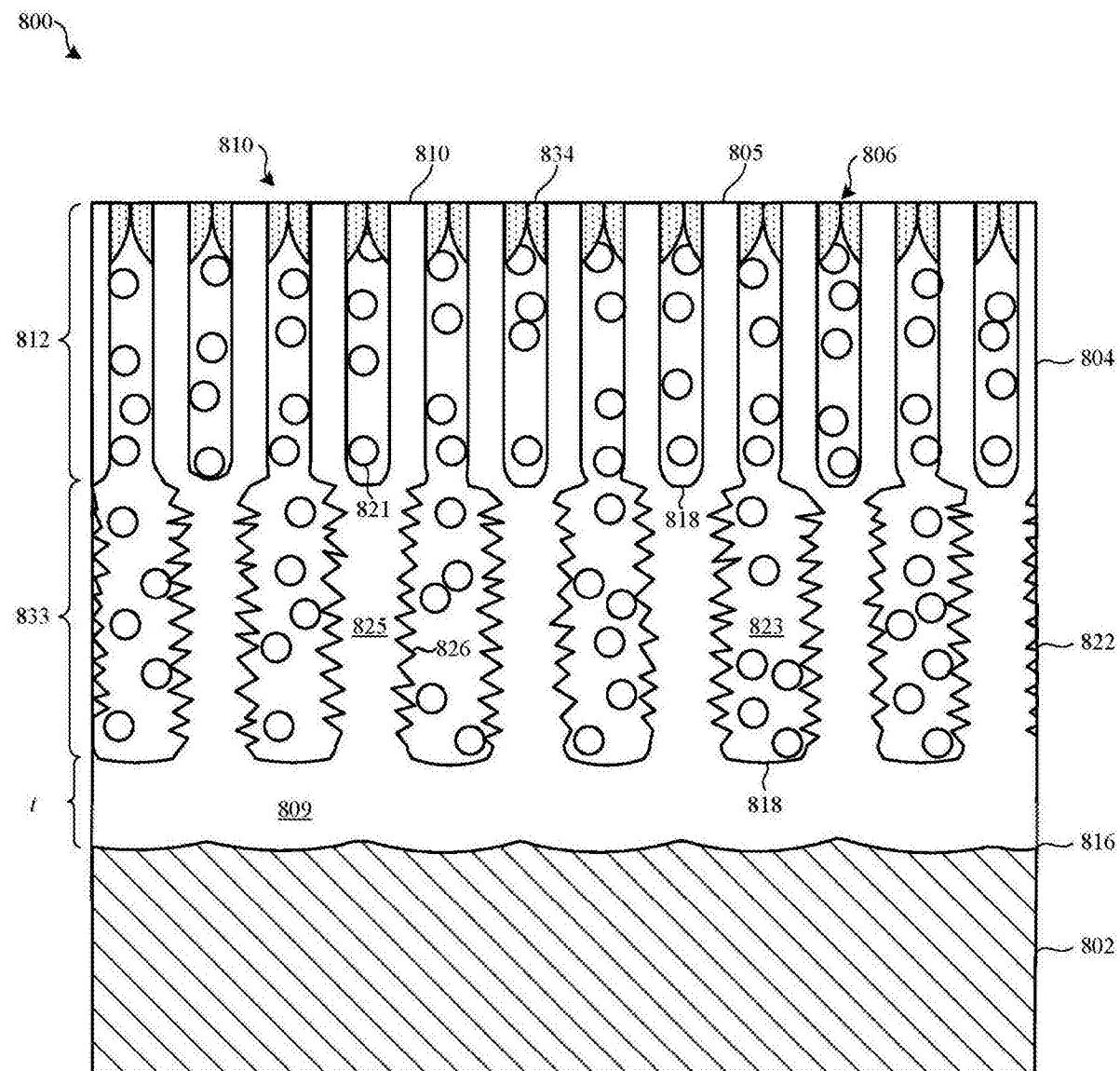


图8E

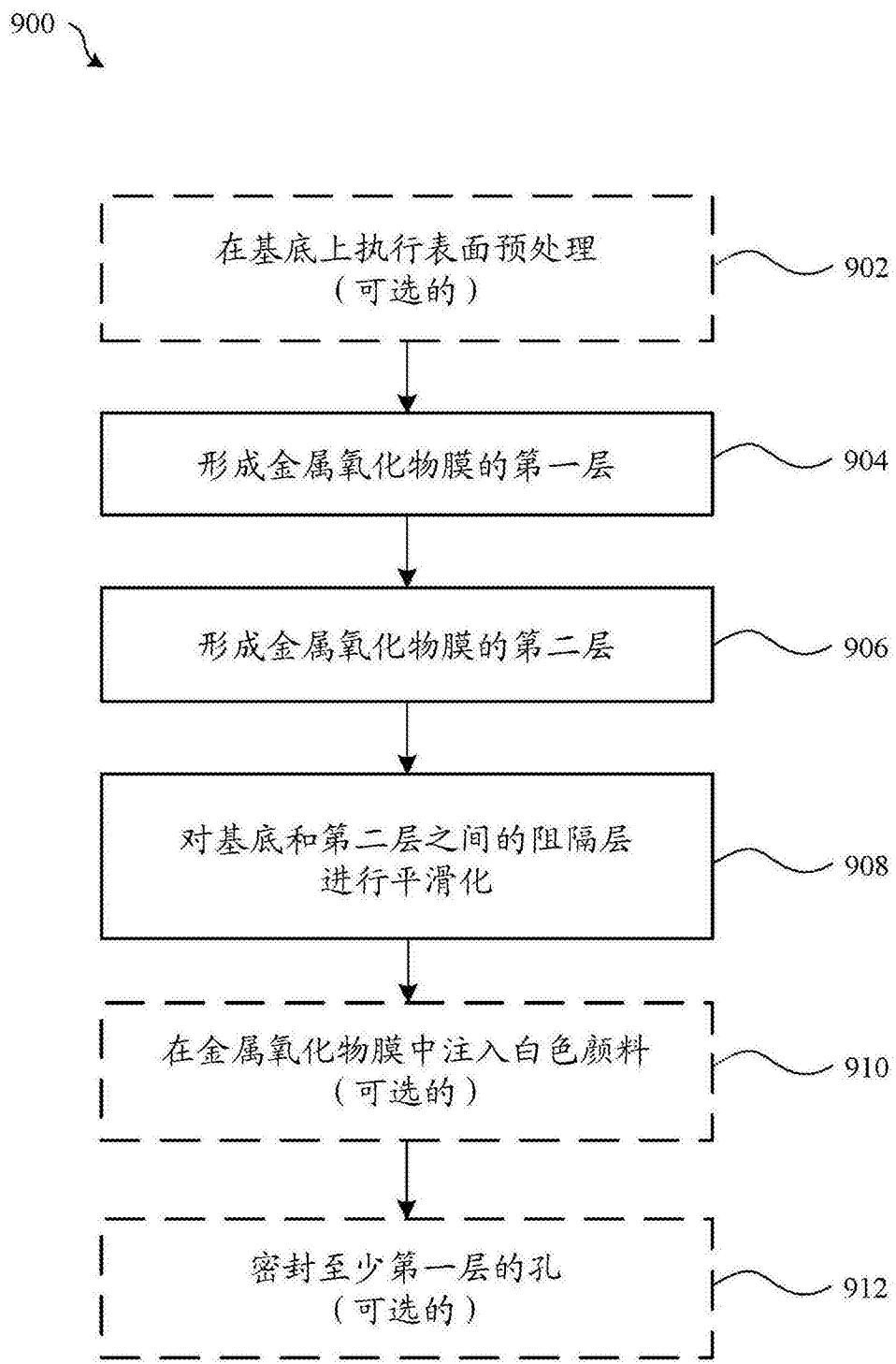


图9

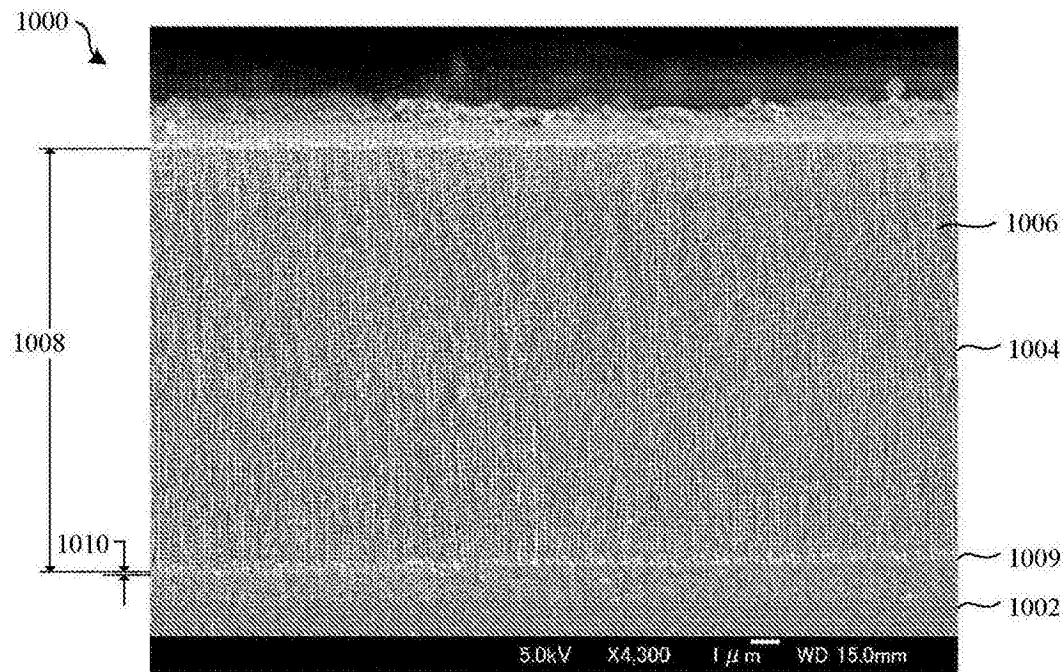


图10A

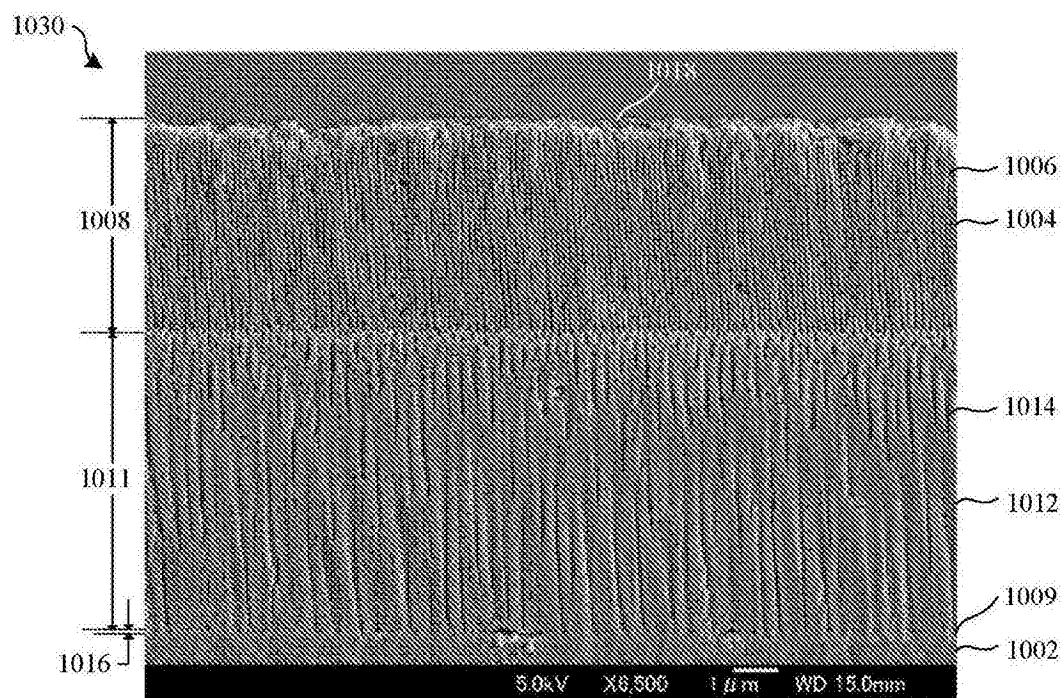


图10B

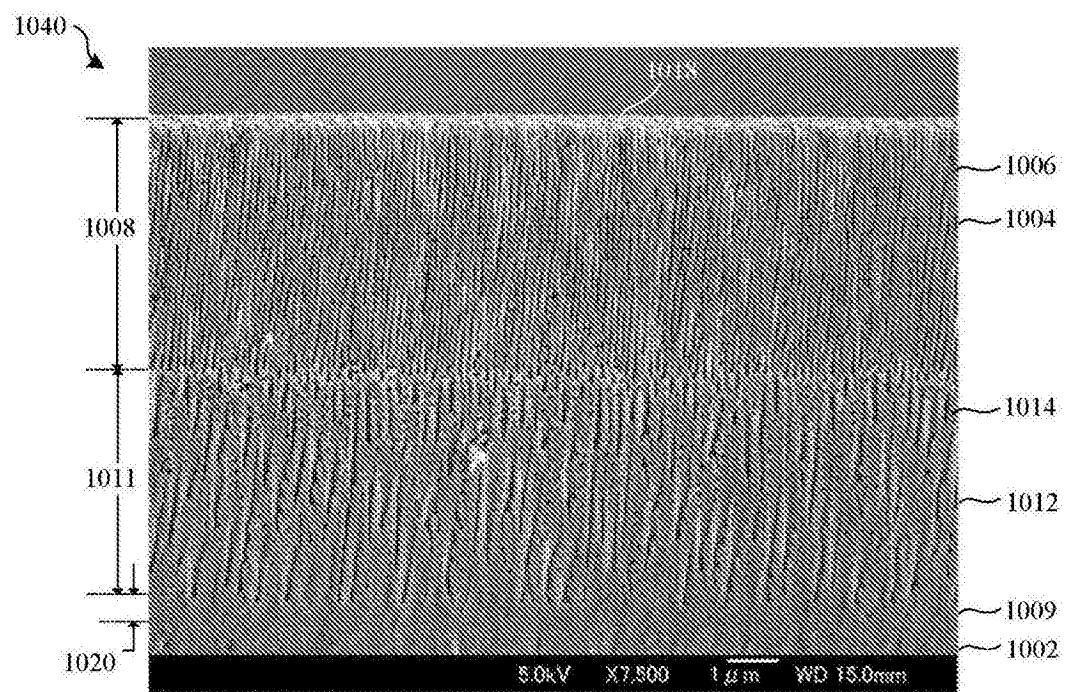


图10C

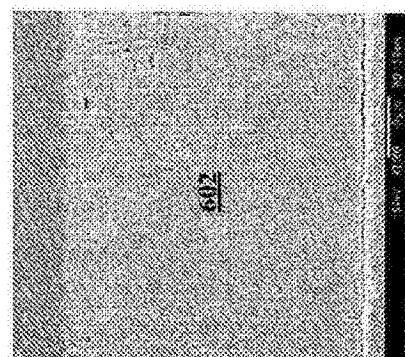


图11A

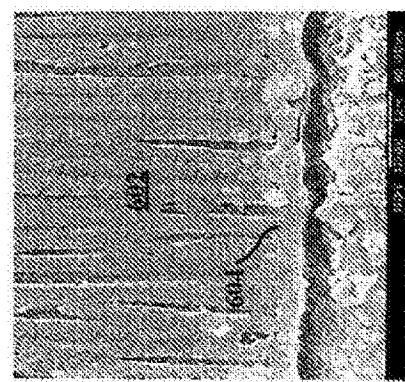


图11B

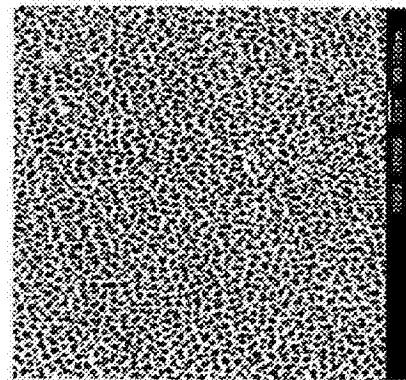


图11C

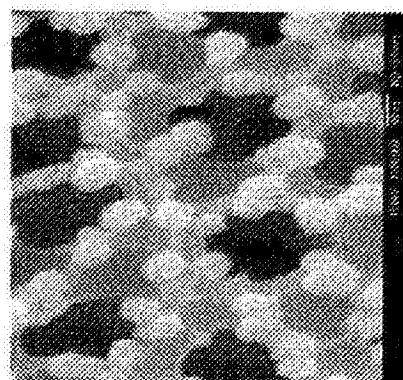


图11D

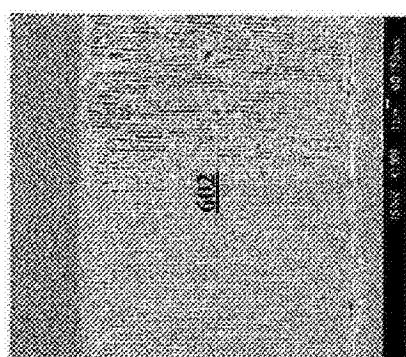


图12A

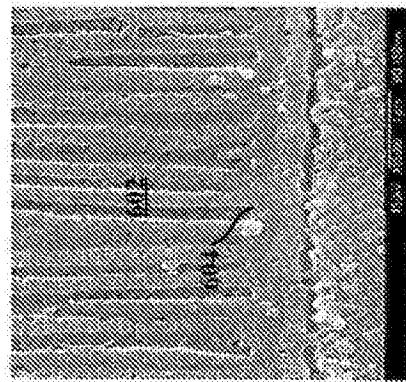


图12B

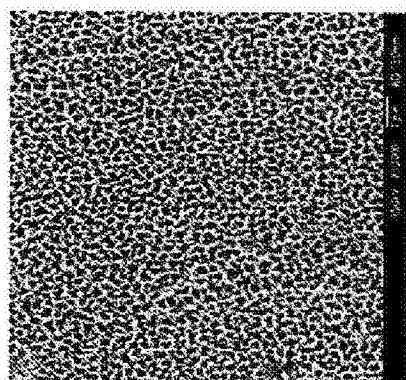


图12C

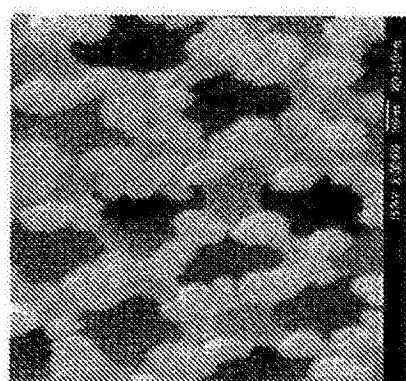


图12D

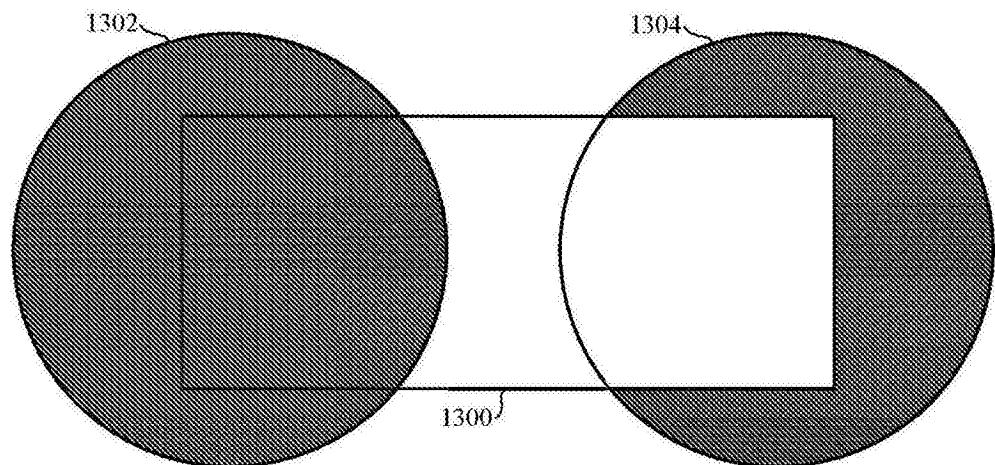


图13A

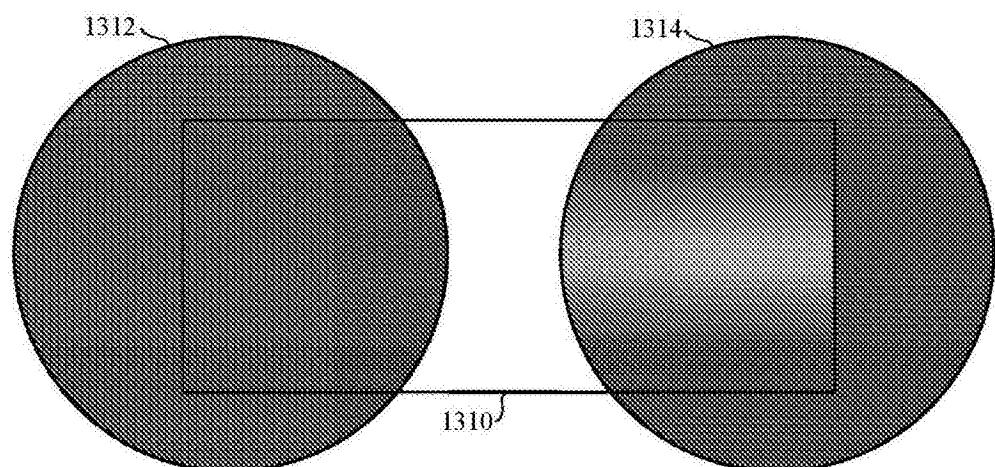


图13B

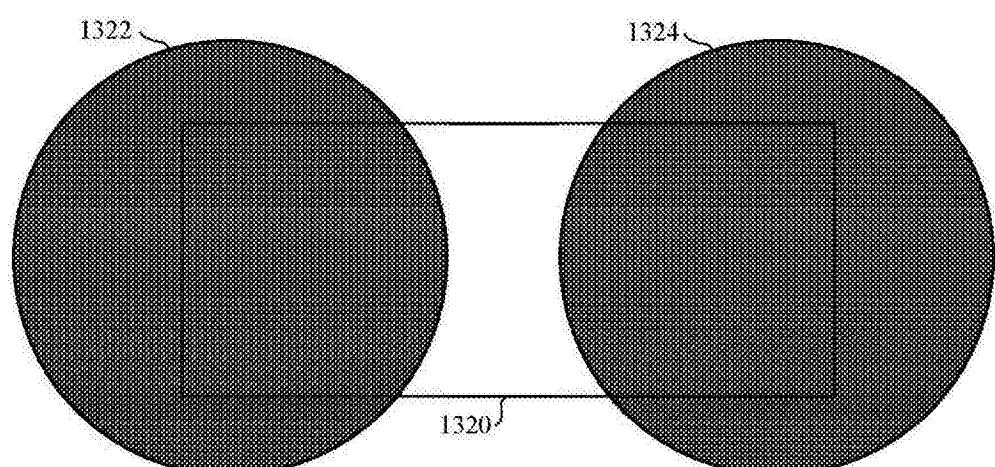


图13C

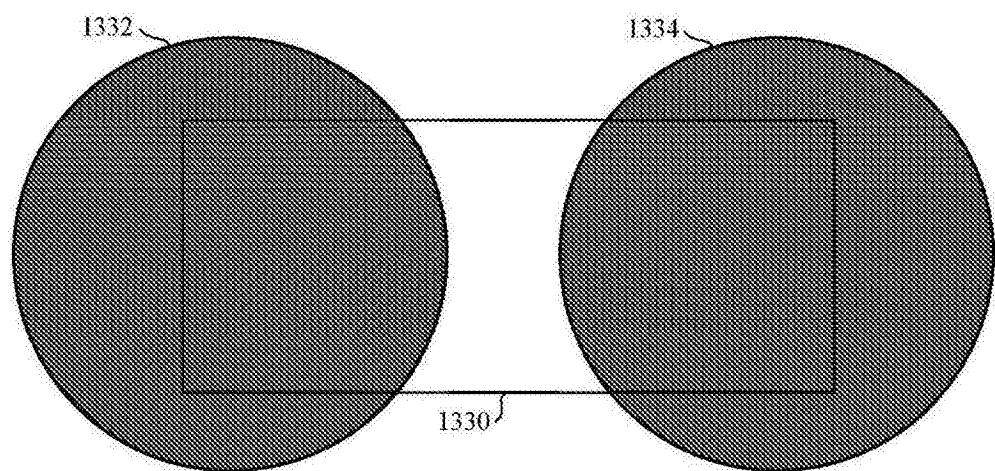


图13D

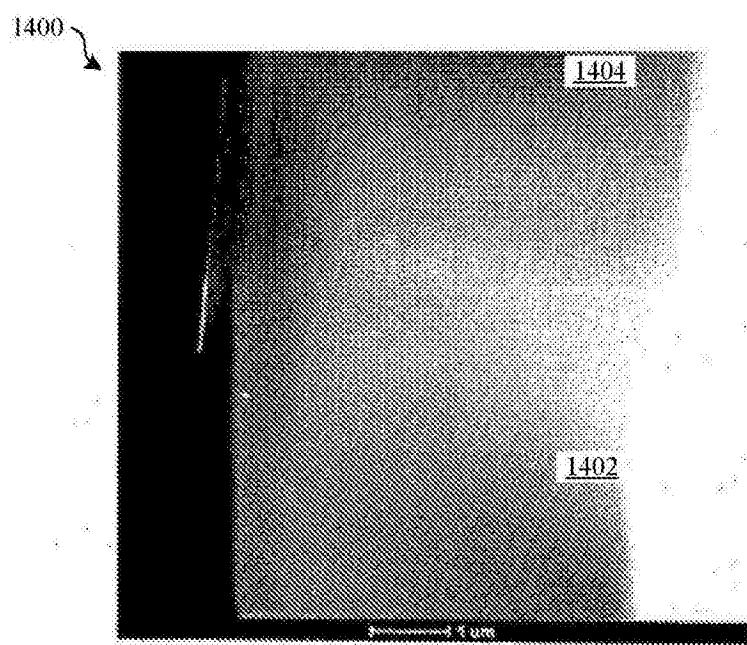


图14A

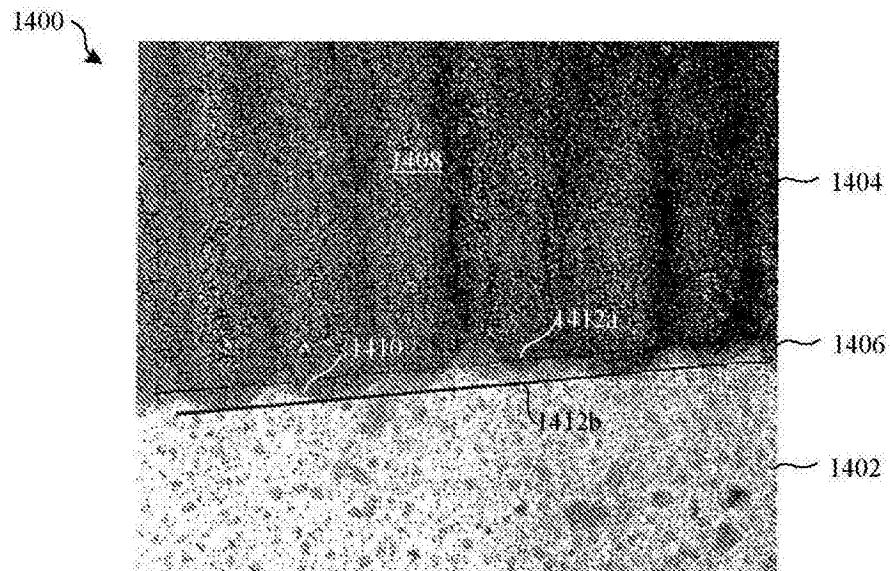


图14B

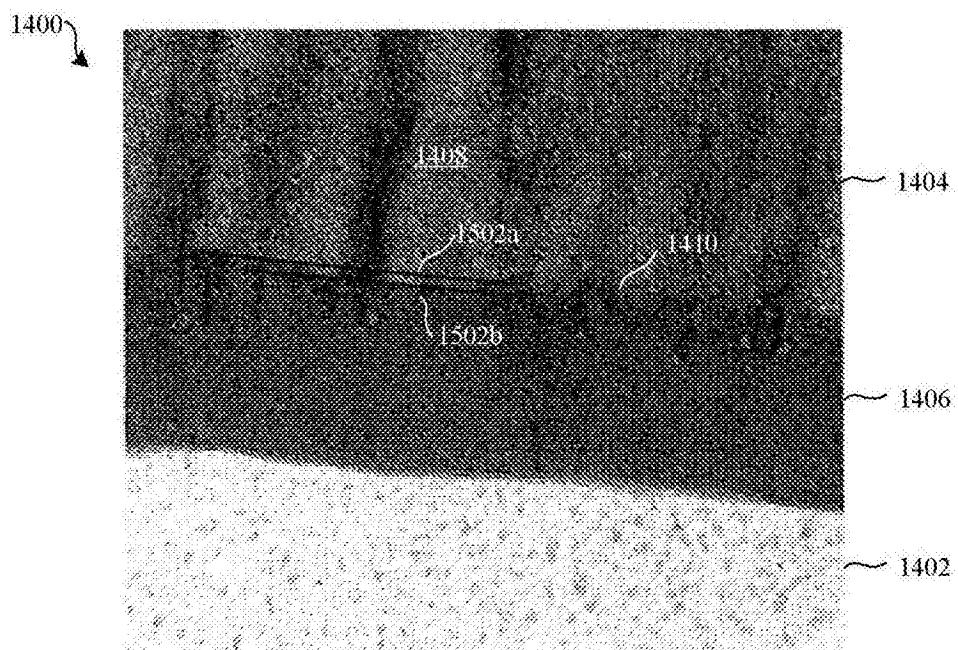


图15A

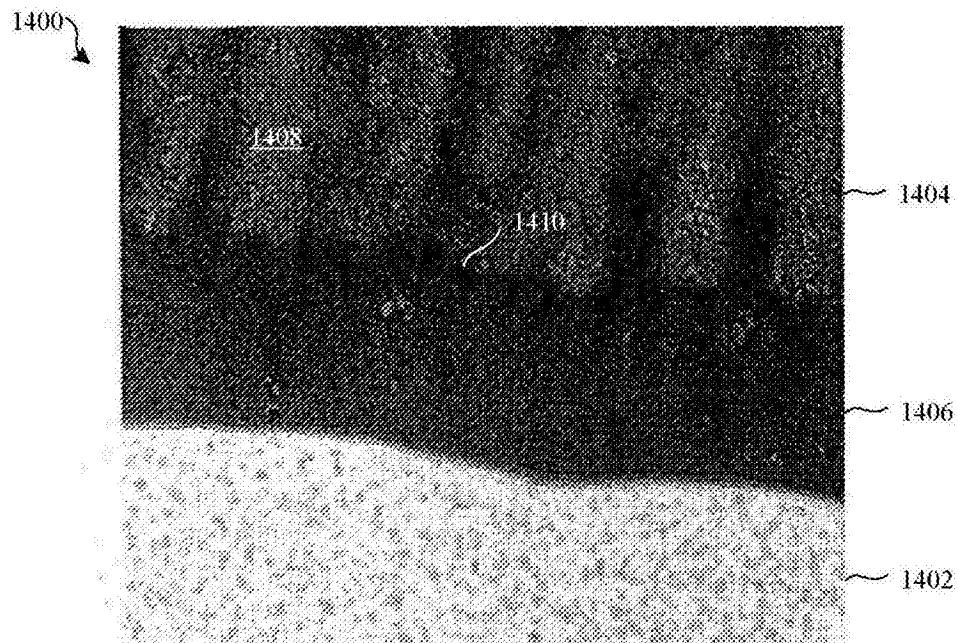


图15B

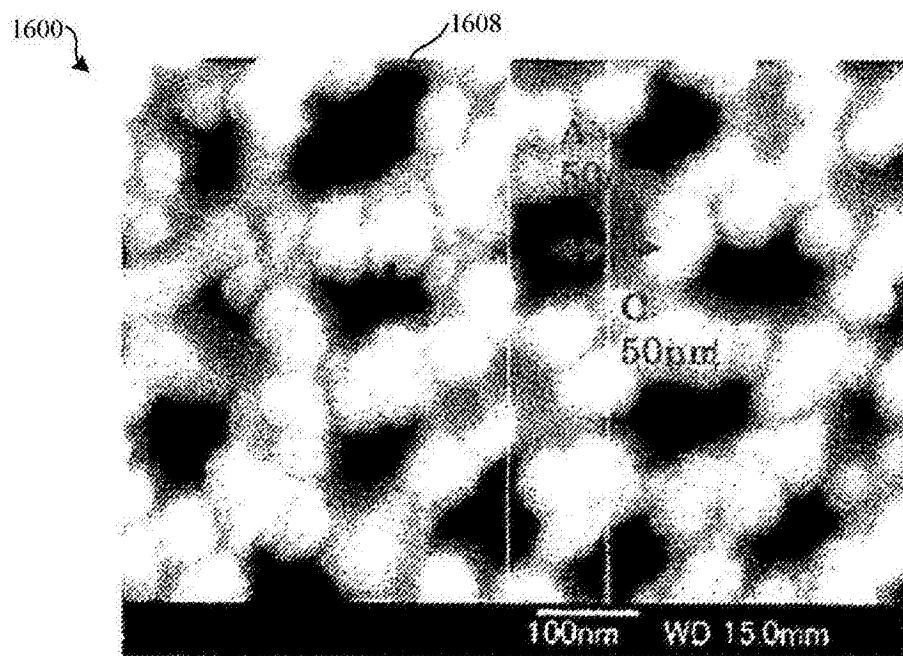


图16A

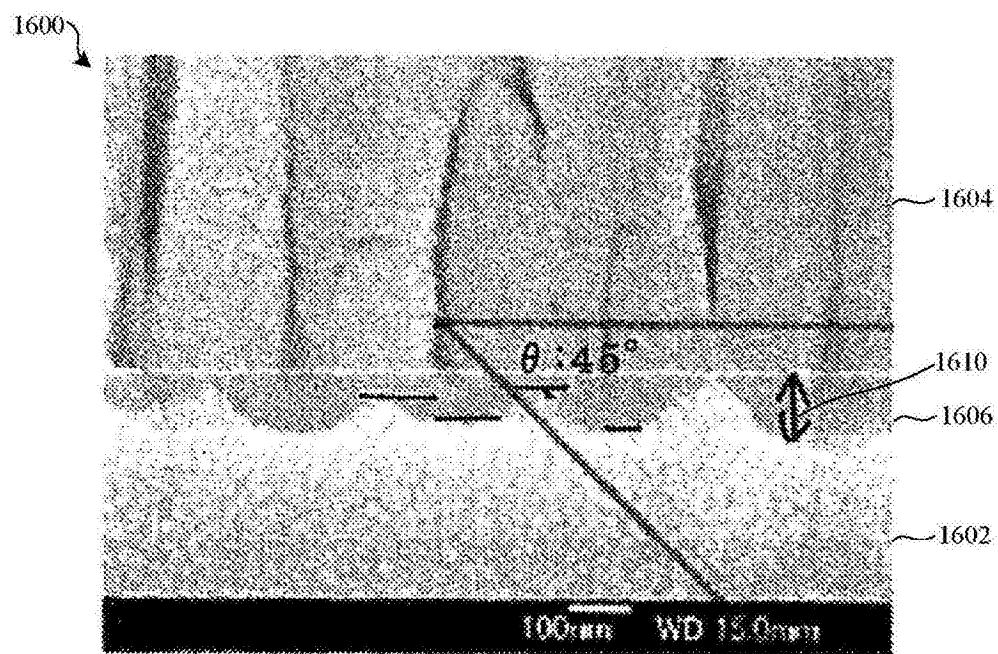


图16B

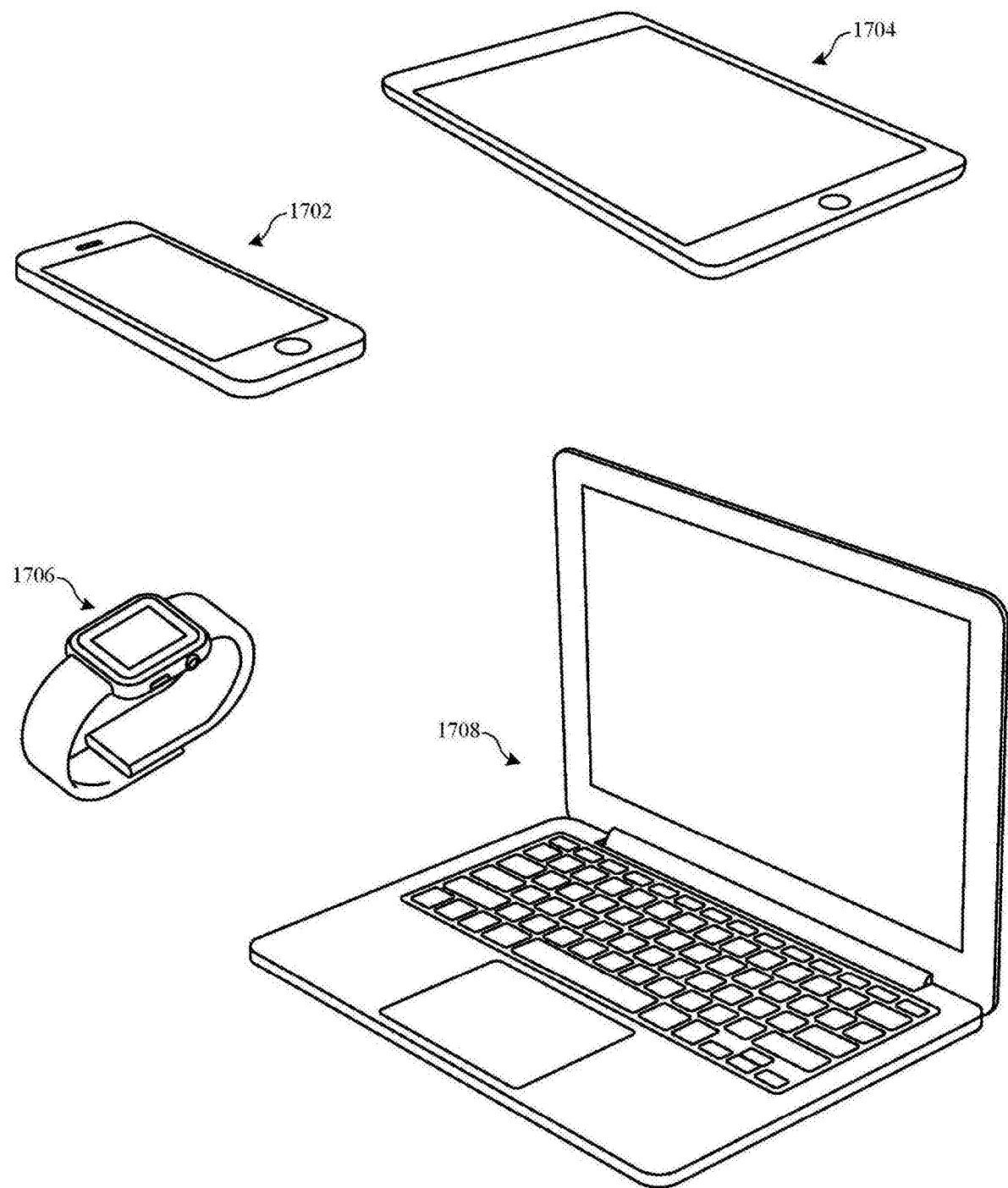


图17

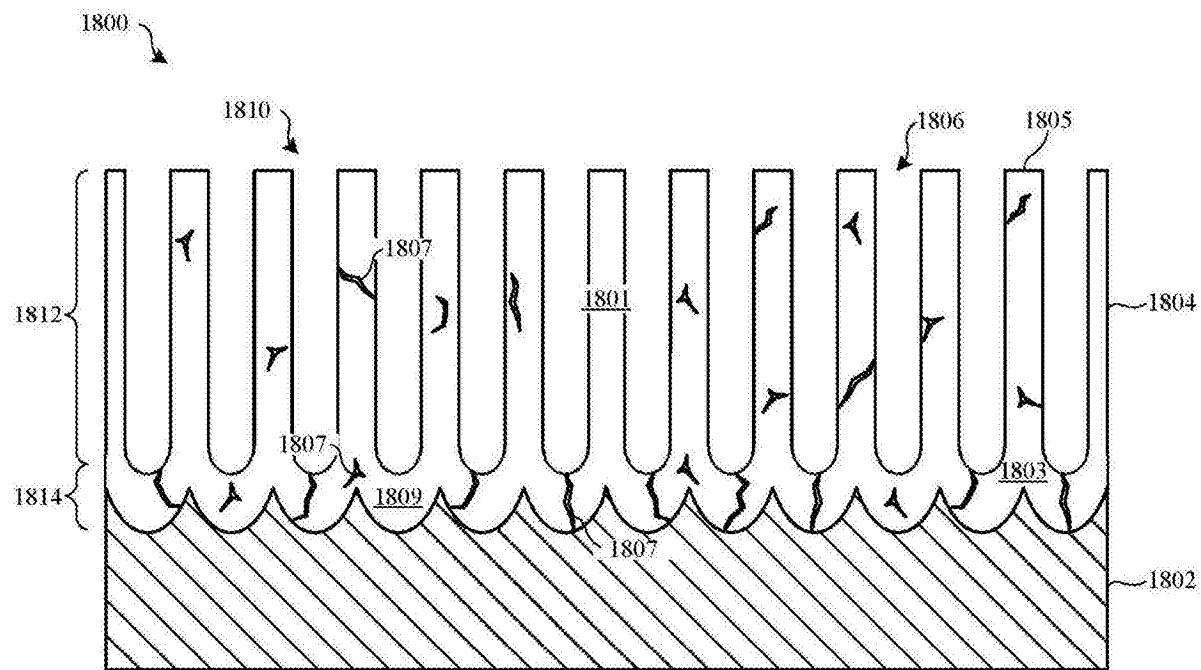


图18

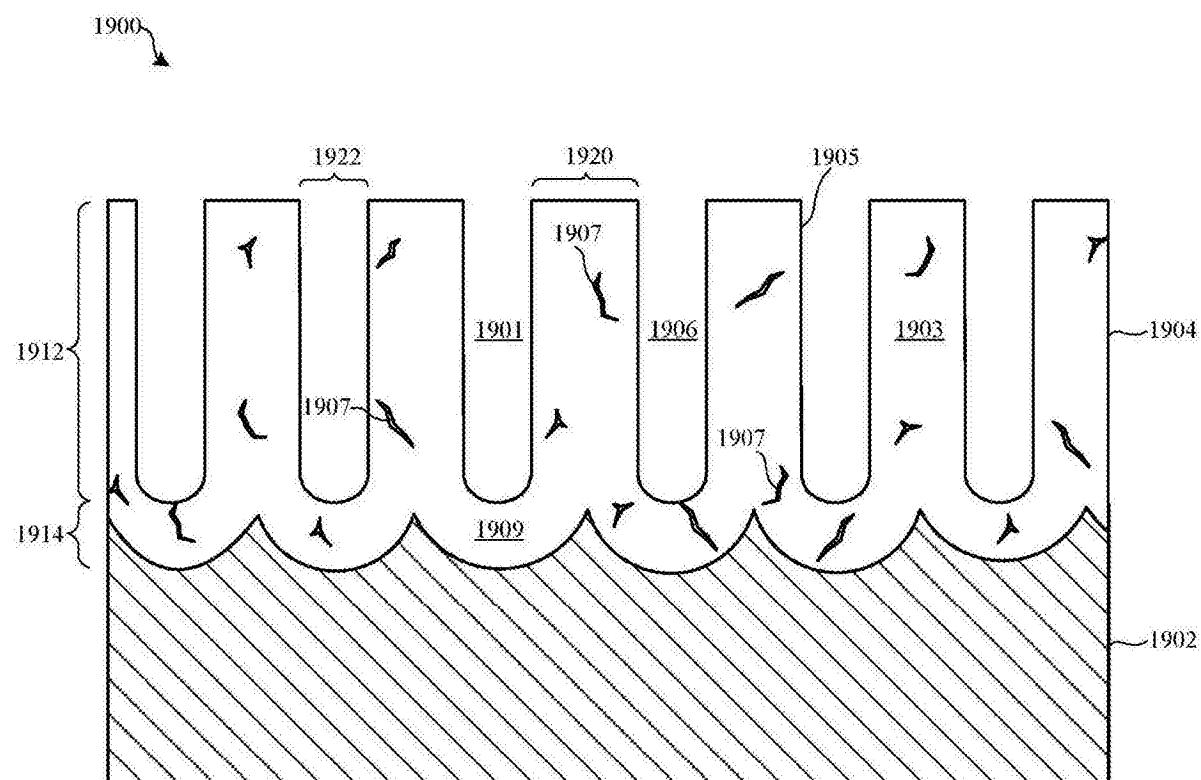


图19A

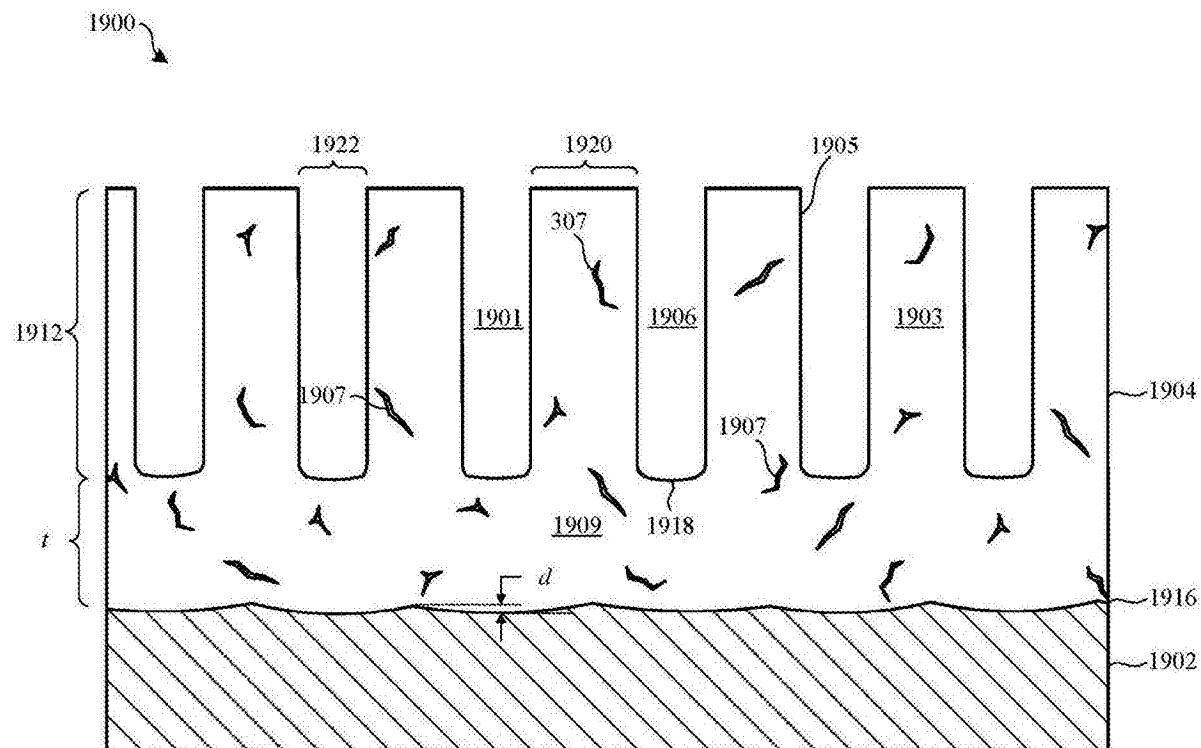


图19B

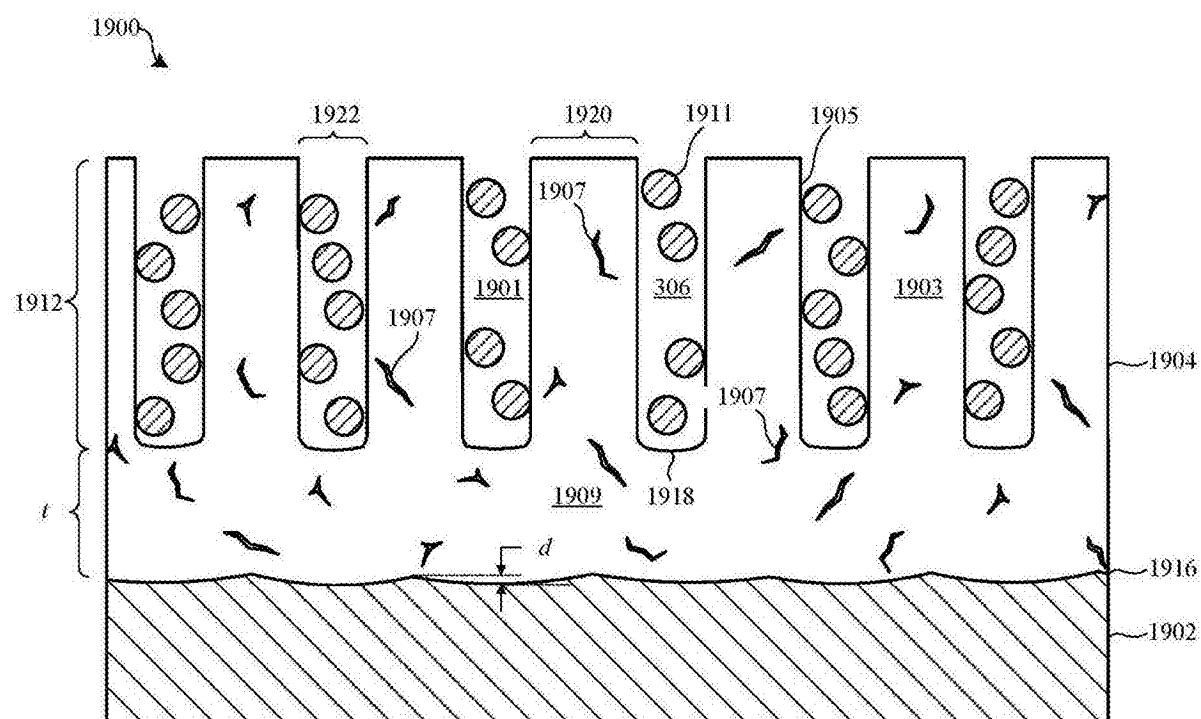


图19C

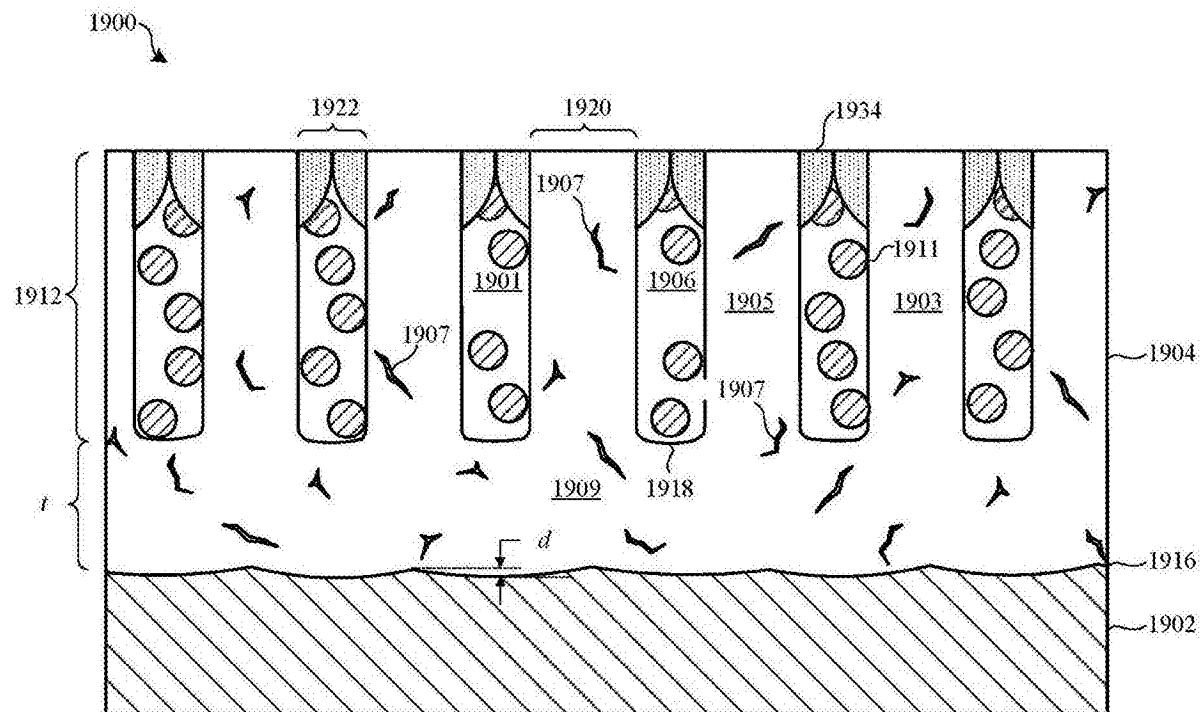


图19D

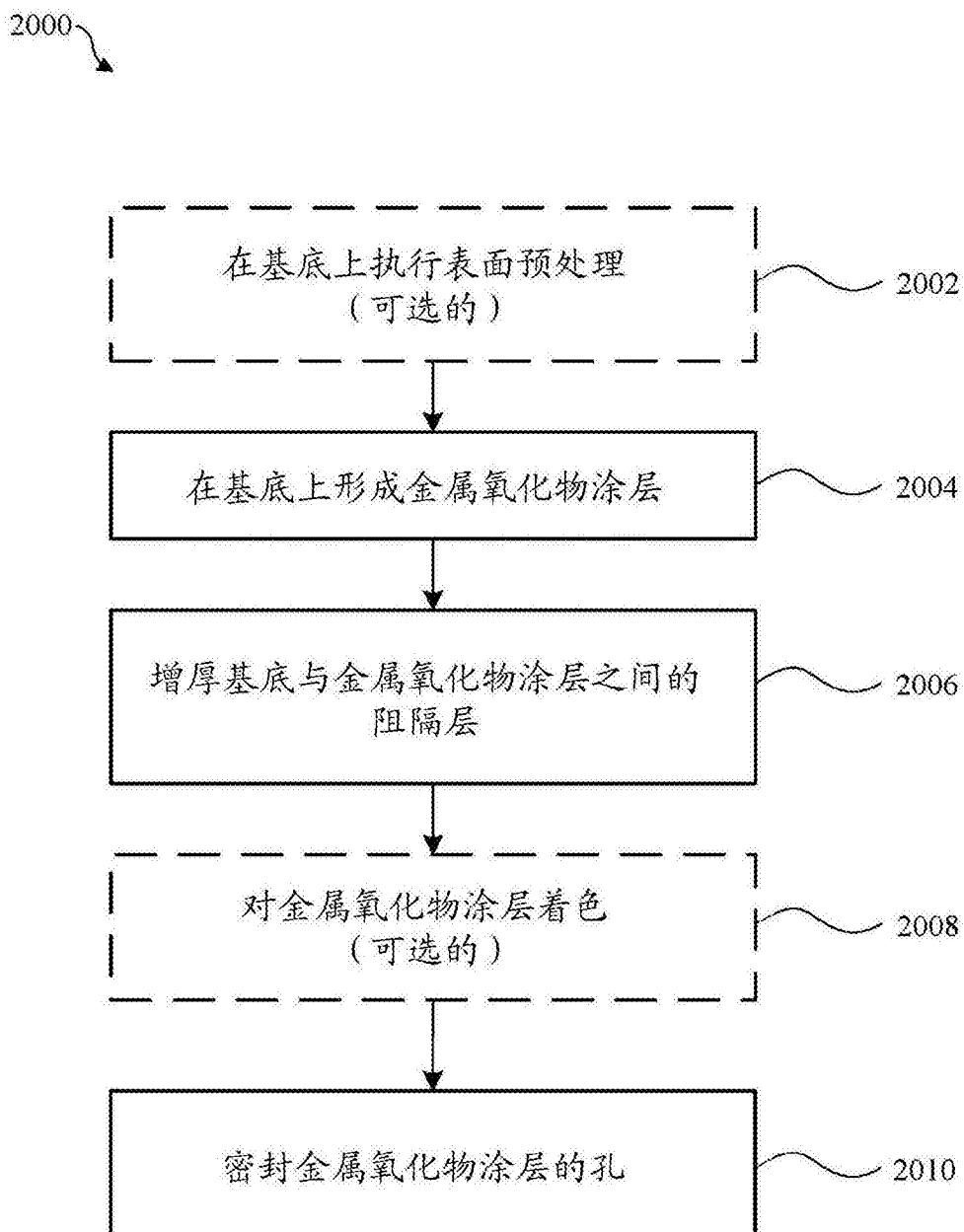


图20

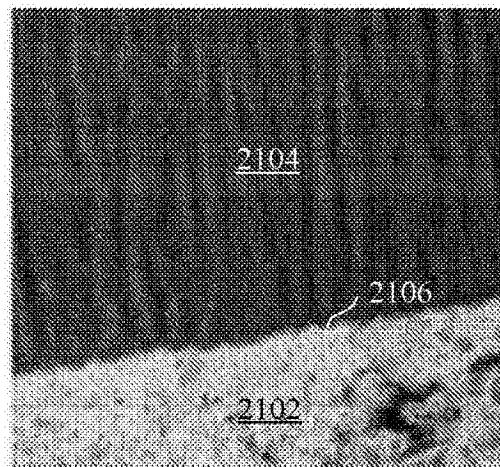


图21A

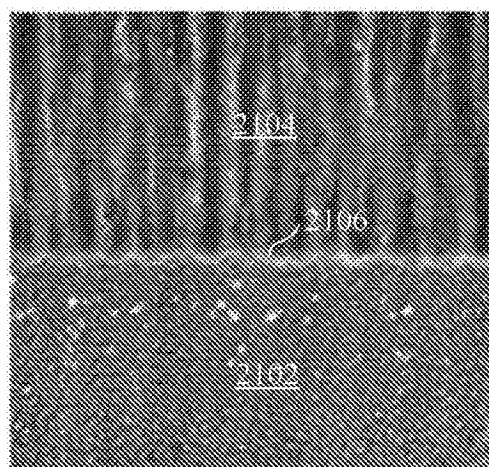


图21B

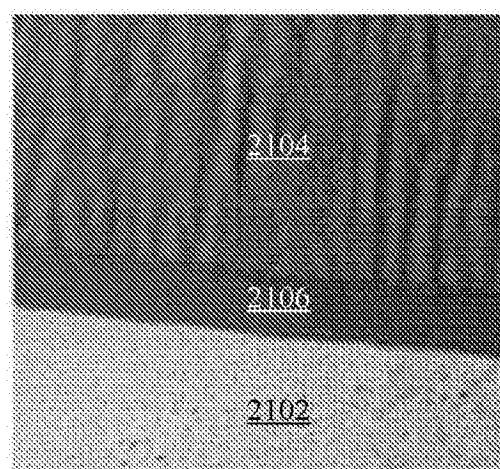


图22A

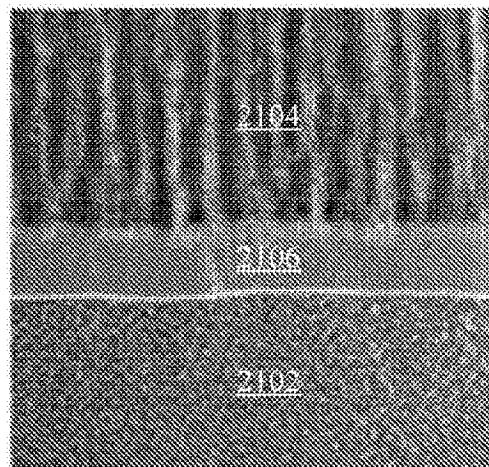


图22B

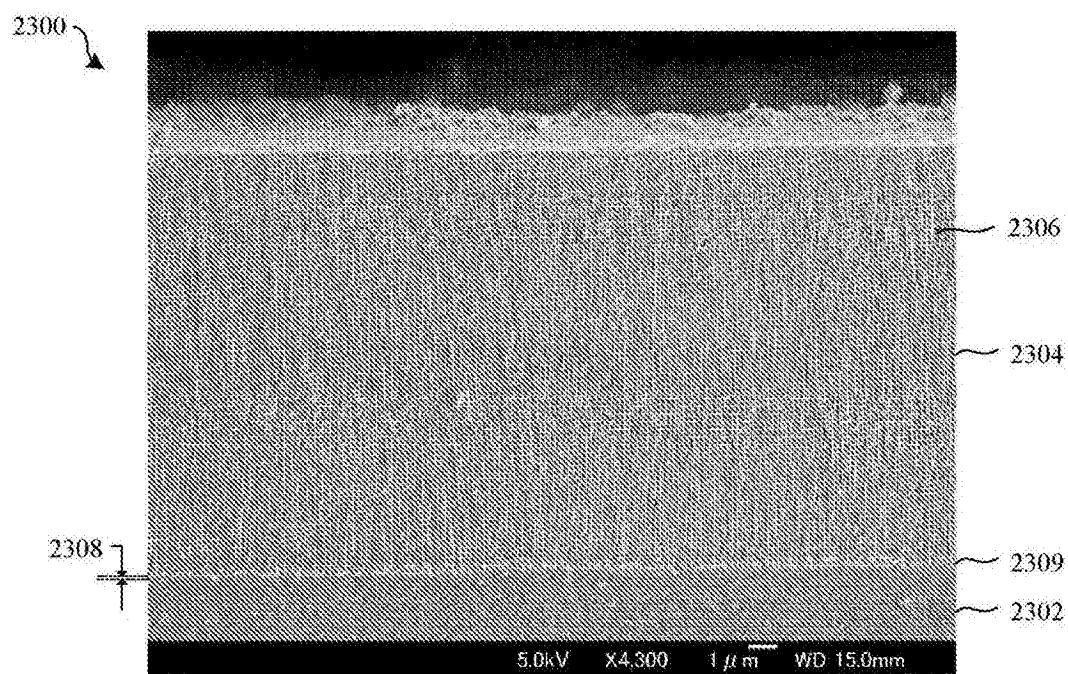


图23A

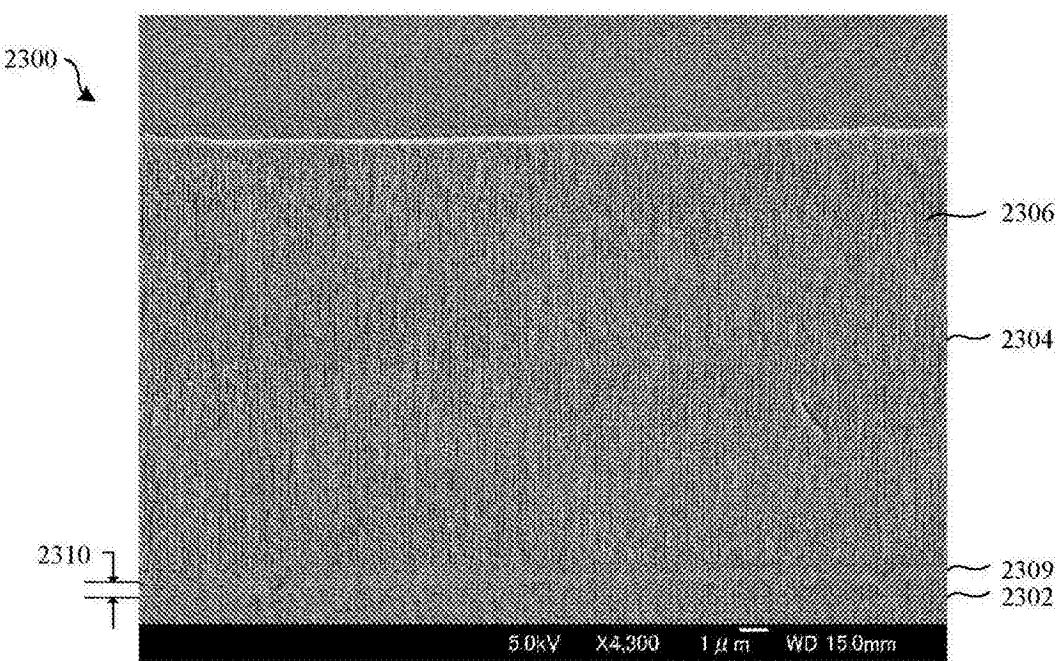


图23B

6063铝合金（定制）盐雾试验

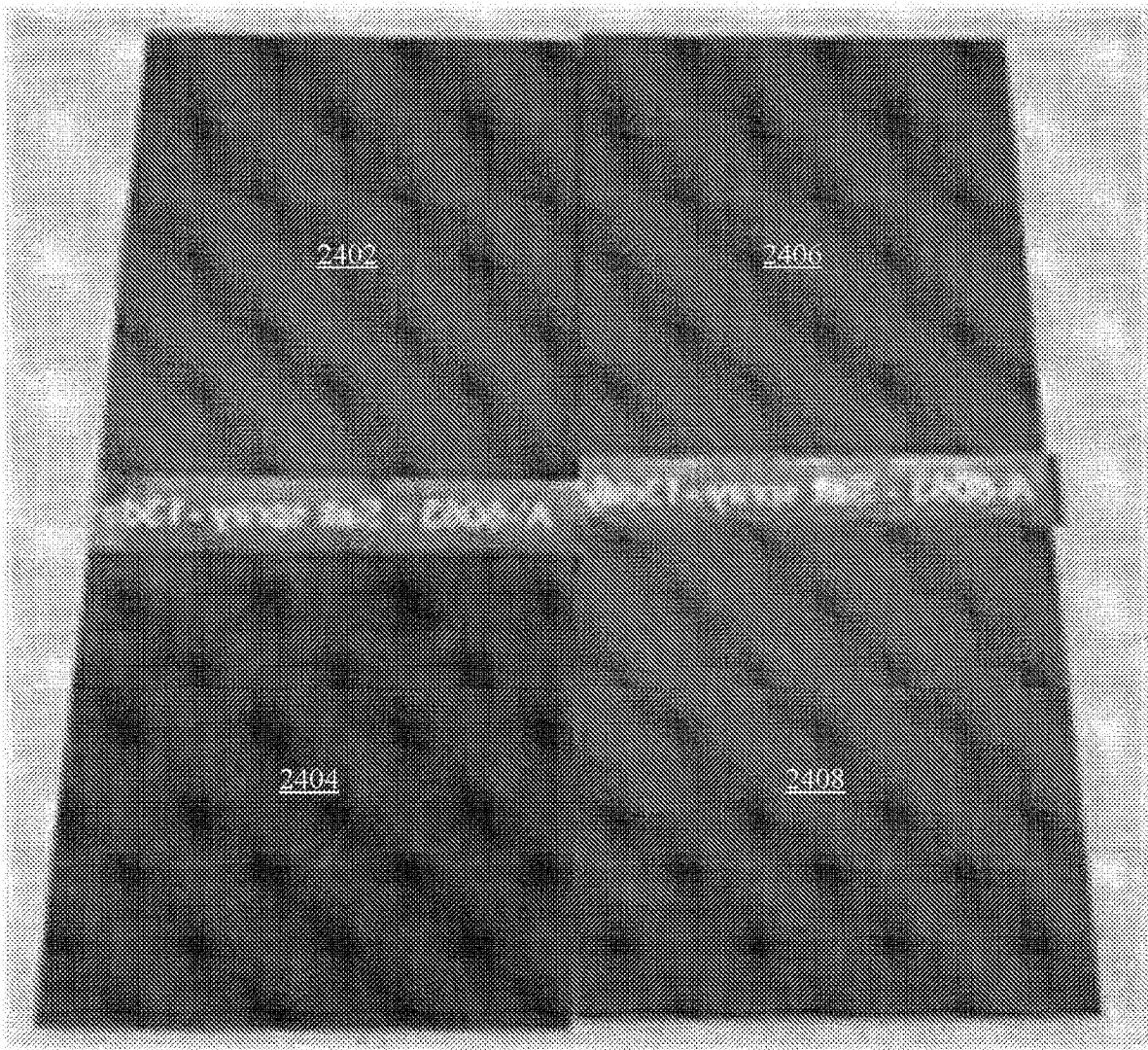


图24

6063铝合金（市场级）盐雾试验

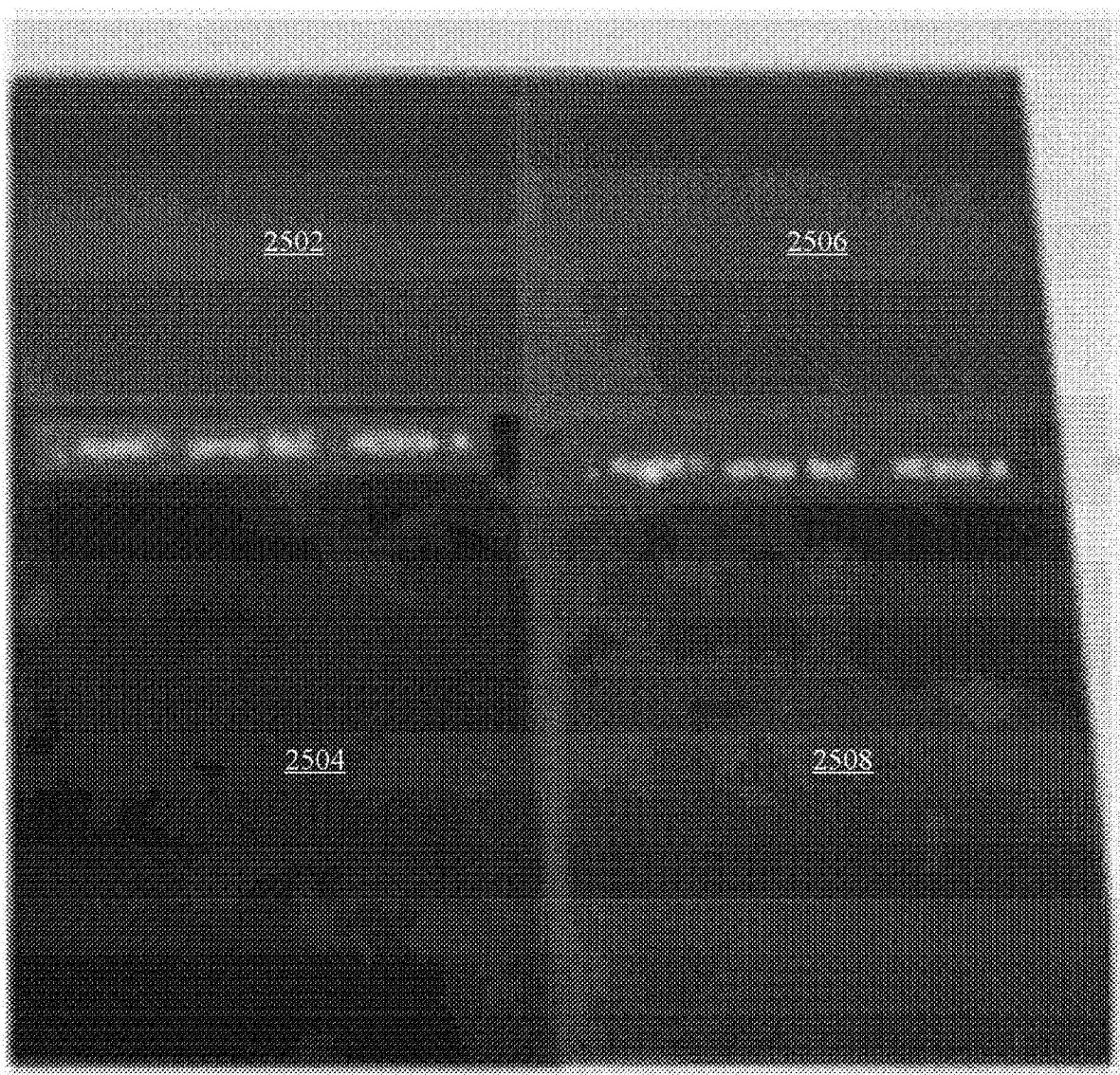


图25

7000系列铝合金盐雾试验

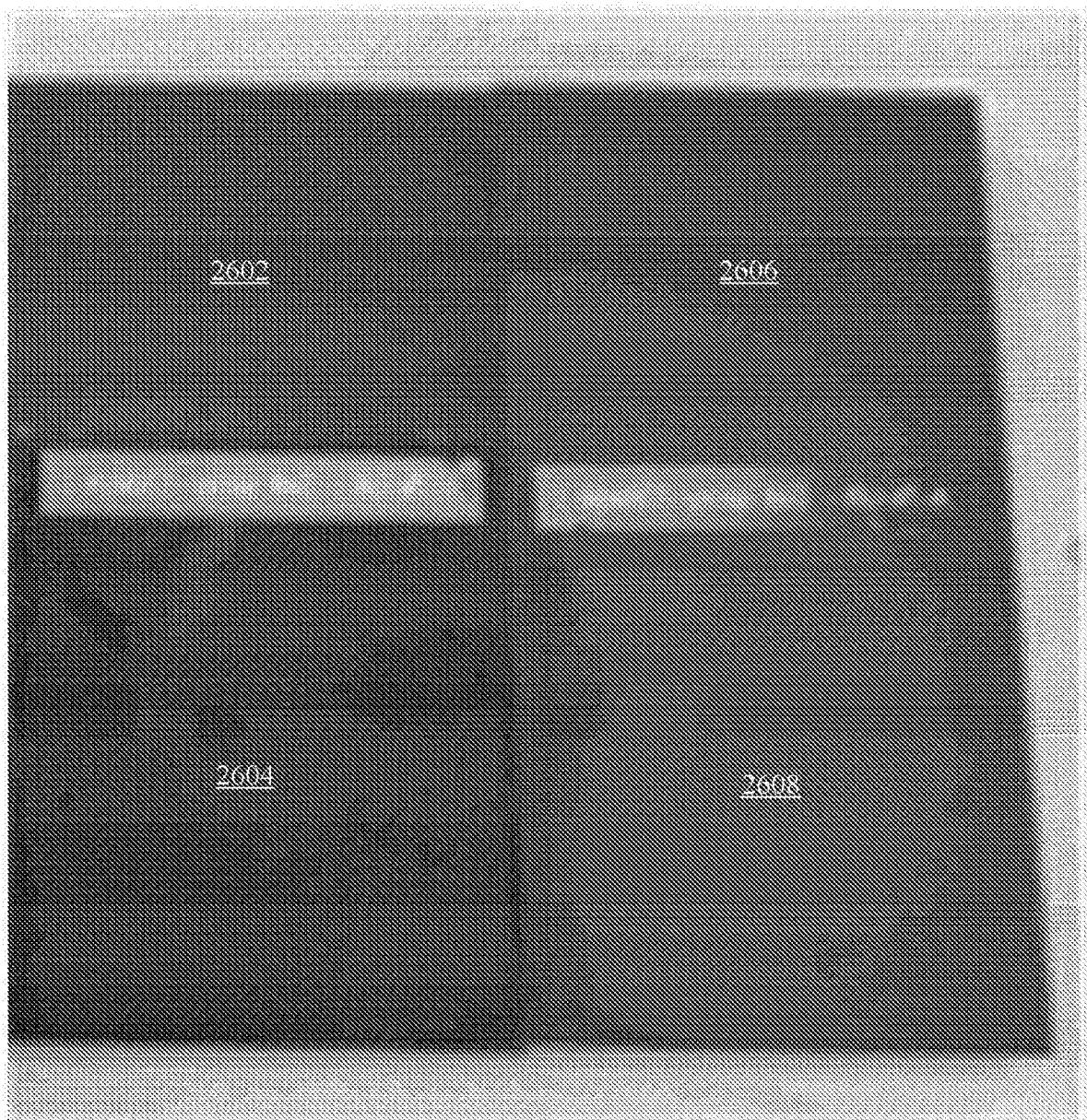


图 26

6063铝合金（市场级）海水试验

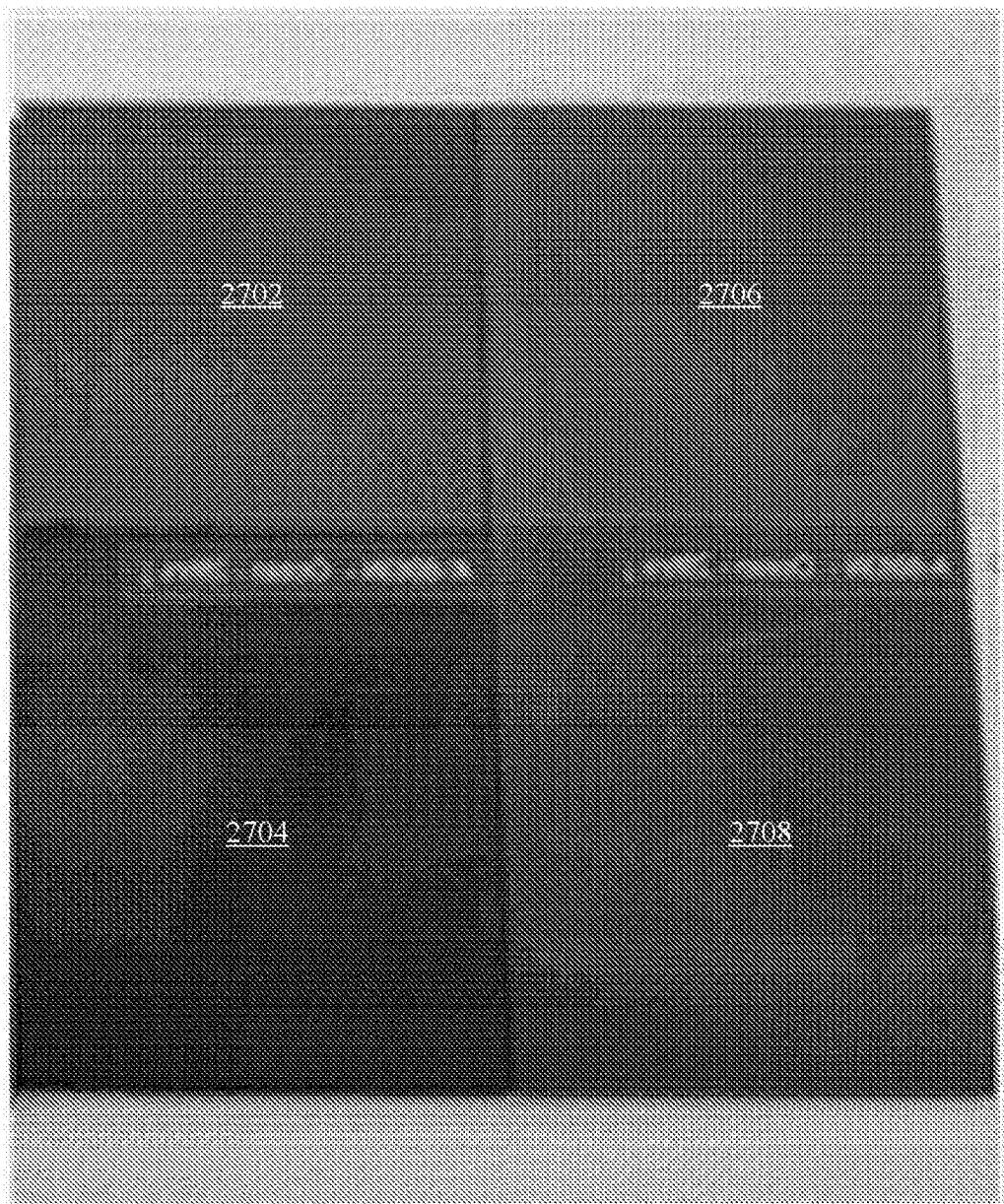


图27

4045铝合金（市场级）海水试验

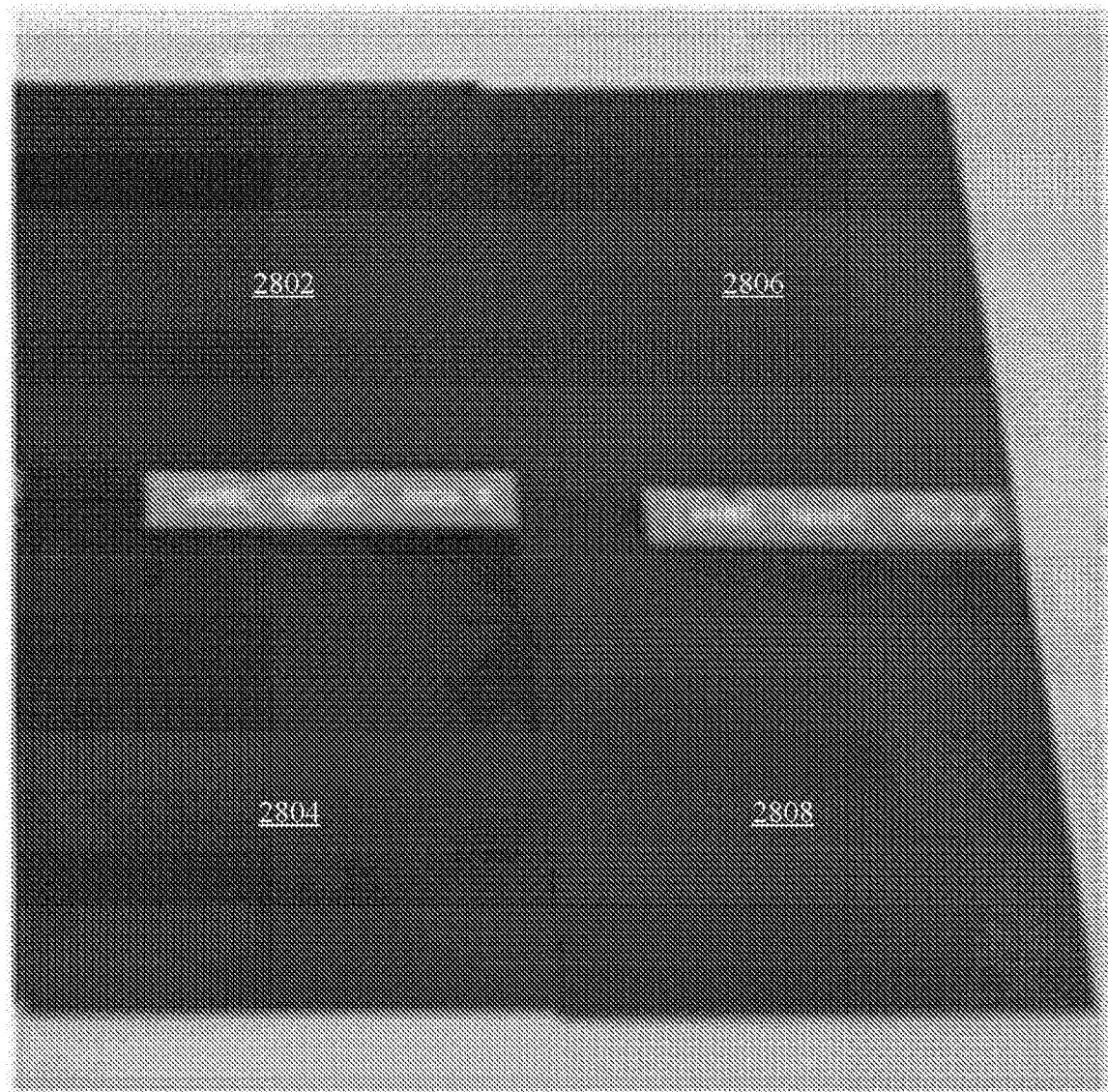


图28