



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101072899 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 12

(21) 申请号 200580036563. 5

(22) 申请日 2005. 10. 25

(30) 优先权数据

10/972, 591 2004. 10. 25 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 04. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/038338 2005. 10. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02006/047501 EN 2006. 07. 06

(73) 专利权人 亨克尔两合股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 S·E·多兰

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

C25D 11/08 (2006. 01)

C25D 5/18 (2006. 01)

C25D 11/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1392284 A, 2003. 01. 22, 说明书实施例  
1-4.

CN 87208423 U, 1988. 03. 23, 全文.

CN 2690416 Y, 2005. 04. 06, 全文.

US 20030070935 A1, 2003. 04. 17, 全文.

CN 1564882 A, 2005. 01. 12, 权利要求书, 说  
明书实施例.

审查员 李春竹

权利要求书 3 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

铝和铝合金涂覆的基底上的阳极氧化涂层和  
涂覆的制品

(57) 摘要

使用包含例如氟锆酸盐和氟钛酸盐的络合氟  
化物或氟氧化物的含水电解液, 可以将具有含铝  
第一涂层的含铁金属制品和非金属制品快速阳极  
氧化形成第二保护表面涂层。使用脉冲直流或者  
交流可以在制品上形成白色涂层。

1. 一种在具有包含铝或铝合金涂层的第一保护涂层的制品的表面上形成第二保护涂层的方法,所述制品基底主要包含含铁材料或其基底主要包含选自聚合物和耐火材料的非金属材料,所述方法包括:

A) 提供包含水和选自如下组中的一种或多种附加组分的阳极氧化溶液且其具有 3-5 的 pH:

选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B 中元素的

- a) 水溶性的络合氟化物,
  - b) 水溶性的络合氟氧化物,
  - c) 水可分散性的络合氟化物,
  - d) 水可分散性的络合氟氧化物,
- 以及它们的混合物;

B) 提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极;

C) 将制品作为阳极置于所述阳极氧化溶液中,所述制品在该制品的至少一个表面上具有包含铝或铝合金的第一保护涂层;以及

D) 在阳极和阴极之间经过所述阳极氧化溶液通过电流,持续有效的时间以便在至少一个具有第一保护涂层的表面上形成第二保护涂层,并且电流是名义方波的形式。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述第一保护涂层包含铝和锌。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述第一保护涂层包含铝合金。

4. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 (D) 期间将所述阳极氧化溶液维持在 0°C -90°C 的温度下。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述制品包含含铁金属,所述第一保护涂层包含铝-锌合金并且所述电流是直流。

6. 权利要求 5 的方法,其中所述电流是平均电压不超过 250 伏的脉冲直流。

7. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 (D) 期间,以每分钟至少 1 微米厚度的速率形成所述保护涂层。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述第一保护涂层包含铝并且所述电流是脉冲直流或交流。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述第一保护涂层包含铝并且所述第二保护涂层是白色的。

10. 权利要求 1 的方法,其中所述电流是脉冲直流。

11. 权利要求 1 的方法,其中使用选自  $H_2TiF_6$ 、 $H_2ZrF_6$ 、 $H_2HfF_6$ 、 $H_2GeF_6$ 、 $H_2SnF_6$ 、 $H_3AlF_6$ 、 $HBF_4$  以及它们的盐和混合物中的络合氟化物来制备所述阳极氧化溶液。

12. 权利要求 11 的方法,其中所述阳极氧化溶液还包含 HF 或其盐。

13. 权利要求 1 的方法,其中所述阳极氧化溶液还包含螯合剂。

14. 权利要求 1 的方法,其中使用胺、氨、或者它们的混合物调节所述阳极氧化溶液的 pH。

15. 一种在基底主要包含含铁材料或其基底主要包含选自聚合物和耐火材料的非金属材料并且具有含铝的第一保护涂层的制品上形成第二保护涂层的方法,所述方法包括:

A) 提供包含水和选自 Ti、Zr 和它们的组合中的元素的水溶性络合氟化物和 / 或氟氧

化物的阳极氧化溶液且其具有 3-5 的 pH；

B) 提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极；

C) 将在基底主要包含含铁材料或其基底主要包含选自聚合物和耐火材料的非金属材料并且制品的至少一个表面上具有包含铝的第一保护涂层的制品作为阳极置于所述阳极氧化溶液中；以及

D) 在阳极和阴极之间通直流或者交流，并持续有效的时间以便在至少一个具有第一保护涂层的表面上形成第二保护层，并且电流是名义方波的形式。

16. 权利要求 15 的方法，其中使用络合氟化物来制备所述阳极氧化溶液，该络合氟化物含有至少 4 个氟原子和至少一个选自 Ti、Zr 及其组合中的原子的阴离子。

17. 权利要求 15 的方法，其中使用选自  $H_2TiF_6$ 、 $H_2ZrF_6$  以及它们的盐和混合物中的络合氟化物来制备所述阳极氧化溶液。

18. 权利要求 15 的方法，其中以至少 0.1M 的浓度将所述络合氟化物加入所述阳极氧化溶液中。

19. 权利要求 15 的方法，其中所述第一保护层还包含锌。

20. 权利要求 15 的方法，其中所述阳极氧化溶液还包含螯合剂。

21. 权利要求 15 的方法，其中所述阳极氧化溶液包含至少一种络合氟氧化物，其中通过将至少一种选自 Ti 和 Zr 中的元素的至少一种络合氟化物与作为选自 Ti、Zr、Hf、Sn、B、Al 和 Ge 中至少一种元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或醇盐的至少一种化合物组合来制备所述络合氟氧化物。

22. 一种在具有包含铝或铝合金涂层的第一保护涂层的制品的表面上形成第二保护层的方法，所述制品基底主要包含含铁材料或其基底主要包含选自聚合物和耐火材料的非金属材料，所述方法包括：

A) 提供阳极氧化溶液，通过在水中溶解选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Ge、B 及其组合中的元素的水溶性络合氟化物或氟氧化物以及含氟但不含 Ti、Zr、Hf、Sn、Ge 或 B 中任一种的无机酸或其盐来制备所述阳极氧化溶液，并且所述阳极氧化溶液具有 3 至 5 的 pH；

B) 提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极；

C) 将制品作为阳极置于所述阳极氧化溶液中，所述制品在该制品的至少一个表面上具有包含铝或铝合金的第一保护层；以及

D) 在阳极和阴极之间通脉冲直流或者交流，持续有效的时间以便在具有第一保护涂层的至少一个表面上形成第二保护层，并且电流是名义方波的形式。

23. 权利要求 22 的方法，其中使用氨、胺、碱金属氢氧化物或者它们的混合物来调节阳极氧化溶液的 pH。

24. 权利要求 22 的方法，其中所述阳极氧化溶液还包含螯合剂。

25. 权利要求 22 的方法，其中还使用作为选自 Ti、Zr、Hf、Sn、B、Al 和 Ge 中的至少一种元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或醇盐的至少一种化合物来制备所述阳极氧化溶液。

26. 权利要求 25 的方法，其中所述第一保护层还包含锌。

27. 一种在具有包含铝的第一保护涂层的制品的表面上形成白色保护层的方法，所述制品基底主要包含含铁材料或其基底主要包含选自聚合物和耐火材料的非金属材料，所述方法包括：

A) 提供阳极氧化溶液,通过在水中将水溶性的锆的络合氟化物或其盐与锆的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或醇盐组合来制备所述阳极氧化溶液,并且所述阳极氧化溶液具有 3-5 的 pH;

B) 提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极;

C) 将制品作为阳极置于所述阳极氧化溶液中,所述制品在该制品的至少一个表面上具有包含铝的第一保护涂层;以及

D) 在阳极和阴极之间通脉冲直流或者交流,持续有效的时间以便在具有第一保护涂层的至少一个表面上形成白色的保护涂层,并且电流是名义方波的形式。

28. 权利要求 27 的方法,其中使用  $H_2ZrF_6$  或其盐来制备所述阳极氧化溶液。

29. 权利要求 27 的方法,其中使用碱式碳酸锆来制备所述阳极氧化溶液。

30. 权利要求 27 的方法,其中所述第一保护涂层还包含锌。

31. 权利要求 27 的方法,其中通过在水中将 0.1-1 重量%的碱式碳酸锆与 10-16 重量%的  $H_2ZrF_6$  或其盐组合来制备所述阳极氧化溶液,并且如果需要添加碱调节所述阳极氧化溶液的 pH 至 3 到 5。

32. 依照权利要求 1 的方法制造的产品。

33. 一种制成的制品,其包括:

a) 基底,所述基底具有至少一个表面,主要包含含铁金属或选自聚合物和耐火材料中的非金属材料;

b) 第一保护层,所述第一保护层包含以熔融状态施加到所述至少一个表面上并且允许冷却至固体附着状态的铝;

c) 耐腐蚀、均匀、附着的第二保护层,所述第二保护层包含沉积在所述第一保护层上的 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B 的氧化物和它们的混合物,

并且该制品在根据 ASTM B-117-03 进行 1000 小时盐雾试验后没有产生划线或区域腐蚀。

34. 权利要求 33 的制品,该制品在所述第二保护层上还包含涂料层。

35. 权利要求 33 的制品,其中所述第一保护层还包含锌。

36. 权利要求 33 的制品,其中所述基底主要包含含铁金属。

37. 权利要求 36 的制品,其中所述基底主要包含钢。

38. 权利要求 33 的制品,其中所述基底主要包含选自聚合物和耐火材料中的非金属材料。

39. 权利要求 33 的制品,其中所述耐腐蚀、附着的第二保护层包含氧化锆。

## 铝和铝合金涂覆的基底上的阳极氧化涂层和涂覆的制品

### 发明领域

[0001] 本发明涉及具有主要为铝合金（如Galvalume®）或铝的涂层的含铁（ferrous）金属基底的阳极氧化以提供耐腐蚀、耐热和耐磨的涂覆制品。

[0002] 发明背景

[0003] 在其表面上具有与基底中的铁不同的金属涂层的含铁金属制品已经得到了许多工业应用。该不同的金属涂层典型地单独包含铝或者铝与其它金属如锌的组合。这种不同的金属涂层向含铁金属基底提供了腐蚀保护，但是其本身随着时间遭受腐蚀。因为不同金属涂层的腐蚀和环境劣化的趋势，为这些金属制品的暴露表面提供第二耐腐蚀和保护性涂层是有益的。这种第二涂层应该耐磨，使得该第二且不同的金属涂层在使用期间保持完整，其间金属制品可能遭受与其它表面、微粒物质等的反复接触。耐热性也是第二保护层非常需要的特性。在认为涂覆的含铁金属制品的外观重要的情形中，向其施用的第二保护层还应该是均匀的和装饰性的。

[0004] 为了在铝及其合金上提供有效且持久的保护层，已经在许多种电解质溶液，例如硫酸、草酸和铬酸中阳极氧化这些金属，这会在基底上产生氧化铝涂层。尽管铝及其合金的阳极氧化能够形成比涂料或釉（enameling）更有效的涂层，但所得涂覆金属对于它们的期望用途仍不是完全令人满意的。涂层经常缺乏满足最苛刻的工业要求所需的期望程度的挠性、硬度、光滑度、耐久性、附着性、耐热性、抗酸和碱侵蚀性、耐腐蚀性和 / 或不渗透性中的一种或多种。

[0005] 根据现有技术方法的涂有铝或铝合金的含铁金属基底的阳极氧化产生脆的并且需要随后密封以提供腐蚀防护性显著增强的氧化铝涂层。现有技术中教导只有某些金属，例如铝、镁、钛和锌可以被成功地阳极氧化。还教导了不能阳极氧化的不导电基底，例如塑料、耐火材料等。

[0006] 因此，仍然非常需要开发用于不导电制品和具有铝或铝合金金属涂层的含铁金属制品的可选涂覆方法，该方法没有任何上述缺点并且仍可提供高品质和满意外观的耐腐蚀、耐热且耐磨的保护涂层。

[0007] 经常需要提供不仅使金属表面不受腐蚀而且提供装饰性的白色覆面的阳极氧化涂层，从而可以避免施用白色涂料等的另一涂层。本领域中几乎没有已知的阳极氧化方法能够在涂覆铝的含铁金属基底上形成具有高覆盖力（hiding power）的白色装饰性覆面。

[0008] 发明概述

[0009] 使用包含络合氟化物和 / 或络合氟氧化物的阳极氧化溶液，可以对具有铝或铝合金（例如铝锌合金）涂层的含铁金属制品进行快速阳极氧化以形成耐腐蚀且耐磨的保护涂层。阳极氧化溶液是含水的并且包含选自水溶性和水可分散性的、选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B 的元素的络合氟化物和氟氧化物中的一种或多种组分。此处使用术语“溶液”并不意味着暗示每种存在的组分都必须完全溶解和 / 或分散。本发明的一些阳极氧化溶液包含沉淀物或者在使用期间在浴中产生少量淤积物，这不会对性能产生不利影响。在本发明特别优选的实施方案中，阳极氧化溶液包含选自由以下组分构成的组中的一种或多种组分：

- [0010] a) 水溶性和 / 或水可分散性的磷的含氧盐, 其中阳极氧化溶液中的磷浓度至少为 0.3M ;
- [0011] b) 选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B 中元素的水溶性和 / 或水可分散性的络合氟化物 ;
- [0012] c) 水溶性和 / 或水可分散性的锆的含氧盐 ;
- [0013] d) 水溶性和 / 或水可分散性的钒的含氧盐 ;
- [0014] e) 水溶性和 / 或水可分散性的钛的含氧盐 ;
- [0015] f) 水溶性和 / 或水可分散性的碱金属氟化物 ;
- [0016] g) 水溶性和 / 或水可分散性的铌盐 ;
- [0017] h) 水溶性和 / 或水可分散性的钼盐 ;
- [0018] i) 水溶性和 / 或水可分散性的锰盐 ;
- [0019] j) 水溶性和 / 或水可分散性的钨盐 ; 及
- [0020] k) 水溶性和 / 或水可分散性的碱金属氢氧化物。

[0021] 在本发明的另一个实施方案中, 在锆和 / 或钛的陶瓷氧化物膜中共沉积铌、钼、锰和 / 或钨的盐。

[0022] 本发明的方法包括提供与阳极氧化溶液接触的阴极, 将作为阳极的制品放在阳极氧化溶液中, 并且在一定电压下使电流通过阳极氧化溶液并持续有效的时间以便在制品表面上形成保护涂层。优选脉冲直流或者交流。当使用脉冲电流时, 根据所选的阳极氧化溶液的组成, 平均电压优选不超过 250 伏, 更优选不超过 200 伏, 或者最优选不超过 175 伏。当使用脉冲电流时, 希望峰值电压不超过 600 伏, 优选 500 伏, 最优选 400 伏。在一个实施方案中, 脉冲电流的峰值电压 (以优选性增加的顺序) 不超过 600、575、550、525、500 伏, 并且独立地不低于 300、310、320、330、340、350、360、370、380、390、400 伏。当使用交流时, 电压范围可以是约 200 至约 600 伏。在另一个交流的实施方案中, 电压 (以优选性增加的顺序) 为 600、575、550、525、500 伏, 并且独立地不低于 300、310、320、330、340、350、360、370、380、390、400 伏。

[0023] 本发明的一个目的是提供一种在具有包含铝或铝合金涂层的第一保护涂层的制品表面上形成第二保护涂层的方法, 该方法包括:

[0024] 提供包含水和选自如下组中的一种或多种附加组分的阳极氧化溶液:

[0025] 选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B 中的元素的

[0026] a) 水溶性的络合氟化物,

[0027] b) 水溶性的络合氟氧化物,

[0028] c) 水可分散性的络合氟化物,

[0029] d) 水可分散性的络合氟氧化物,

[0030] 以及它们的混合物; 提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极; 将制品作为阳极放在所述阳极氧化溶液中, 所述制品至少一个表面上具有包含铝或铝合金的第一保护涂层; 并且在阳极和阴极之间使电流通过所述阳极氧化溶液并持续有效的时间以便在至少一个具有第一保护涂层的表面上形成第二保护涂层。第一保护涂层可以包括铝, 和 / 或铝的合金, 包括铝-锌合金。可以使用氨、胺、碱金属氢氧化物或者它们的混合物调节阳极氧化溶液的 pH。

[0031] 本发明的另一个目的是提供其中第一保护涂层包含铝或铝与锌, 电流优选是脉冲直流或者交流的方法。又一个目的是提供其中制品包含优选钢的含铁金属, 第一保护涂层包含铝-锌合金并且电流是直流的方法。电流可以是脉冲直流。脉冲直流的平均电压一般不超过 200 伏。

[0032] 本发明的另一个目的是提供其中以每分钟至少 1 微米厚度的速率形成所述第二保护涂层的方法。

[0033] 本发明的另一个目的是提供其中使用选自  $H_2TiF_6$ 、 $H_2ZrF_6$ 、 $H_2HfF_6$ 、 $H_2GeF_6$ 、 $H_2SnF_6$ 、 $H_2GeF_6$ 、 $H_3AlF_6$ 、 $HF$  以及它们的盐和混合物中的络合氟化物来制备所述阳极氧化溶液的方法。该方法还包括另外包含  $HF$  或其盐和 / 或螯合剂的阳极氧化溶液。

[0034] 本发明的另一个目的是提供在主要包含含铁材料并且具有含铝的第一保护涂层的制品上形成第二保护涂层的方法, 所述方法包括: 提供包含水和选自 Ti、Zr 和它们的组合的元素的水溶性络合氟化物和 / 或氟氧化物的阳极氧化溶液; 提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极; 将主要包含含铁材料并且在制品的至少一个表面上具有含铝的第一保护涂层的制品作为阳极放在所述阳极氧化溶液中; 并且在阳极和阴极之间通过平均电压不超过 170 伏的脉冲直流或者交流, 并持续有效的时间以便在具有第一保护涂层的表面上形成第二保护涂层。本实施方案的另一个目的是提供使用络合氟化物制备的阳极氧化溶液, 该络合氟化物含有至少 4 个氟原子和至少一个选自 Ti、Zr 及其组合的原子的阴离子, 优选为选自  $H_2TiF_6$ 、 $H_2ZrF_6$  及它们的盐和混合物的络合氟化物。本发明的另一个目的是提供一种其中阳极氧化溶液由至少一种络合氟氧化物组成的方法, 其中通过将至少一种选自 Ti 和 Zr 中的元素的至少一种络合氟化物与作为选自 Ti、Zr、Hf、Sn、B、Al 和 Ge 中的至少一种元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或醇盐的至少一种化合物组合来制备所述络合氟氧化物。本实施方案的另一个目的是阳极氧化溶液具有约 2 至约 6 的 pH。

[0035] 本发明的另一个目的是提供一种在具有包含铝或铝合金涂层的第一保护涂层的制品表面上形成第二保护涂层的方法, 所述方法包括: 提供 pH 为约 2 至约 6 的阳极氧化溶液, 已经通过溶解选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Ge、B 及其混合物中的元素的水溶性络合氟化物、氟氧化物、非氟化物、水溶性盐或络合物来制备该阳极氧化溶液; 提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极; 将制品作为阳极放在所述阳极氧化溶液中, 所述制品至少一个表面上具有包含铝或铝合金的第一保护涂层; 并且在阳极和阴极之间通过平均电压不超过 175 伏的脉冲直流或者交流, 持续有效的时间以便在具有第一保护涂层的表面上形成第二保护涂层。本发明的另一个目的是另外使用作为选自 Ti、Zr、Hf、Sn、B、Al 和 Ge 中的至少一种元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或醇盐的至少一种化合物来制备所述阳极氧化溶液。

[0036] 本发明的另一个目的是提供一种在具有包含铝的第一保护涂层的制品表面上形成白色保护涂层的方法, 该方法包括提供阳极氧化溶液, 已经通过在水中将锆的水溶性络合氟化物或其盐, 优选  $H_2ZrF_6$  或其盐与锆的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或醇盐, 优选碱式碳酸锆组合来制备所述阳极氧化溶液, 并且该阳极氧化溶液具有约 3-5 的 pH; 提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极; 将具有含铝的第一保护涂层的制品作为阳极放在所述阳极氧化溶液中; 并且在阳极和阴极之间通过平均电压不超过 175 伏的脉冲直流或者交流, 持续有效的时间以便在表面上形成白色的保护涂层。本发明的又一个目的是提供一种方法, 其中通过在水中将约 0.1- 约 1 重量%的碱式碳酸锆与约 10- 约 16 重量%的  $H_2ZrF_6$  或其盐组合来

制备所述阳极氧化溶液,并且如果需要添加碱来调节所述阳极氧化溶液的 pH 至约 3 到约 5 之间。优选所述第一保护涂层另外包含锌。

[0037] 本发明的另一个目的是提供根据上述方法制造的产品。

[0038] 本发明的另一个目的是提供一种制成的制品,该制品包括基底,所述基底的至少一个表面主要包含选自非含铝 (non-aluminiferous)、非含镁 (non-magnesian) 的金属、以及非金属材料 and 它们的组合中的材料;第一保护层,所述第一保护层包含以熔融状态施加到所述至少一个表面上并且允许冷却至固体附着状态的铝;耐腐蚀、均匀、附着的第二保护层,所述第二保护层包含沉积在所述第一保护层上的 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B 的氧化物和它们的混合物,优选氧化锆和 / 或氧化钛。该基底可以主要包含例如钢的含铁金属,或者包含选自聚合物和耐火材料的非金属材料。本发明的另一个目的是提供具有第一保护层和第二保护层的制品,如这里所述该制品在第二保护层上还包含涂料或瓷料 (porcelain) 层。

[0039] 发明详述

[0040] 除了在权利要求书和操作实施例中,或者另外明确指出之处,本说明书中所有表示反应和 / 或使用的材料量或条件的所有数值量均应理解为在说明本发明的范围时被词语“约”修饰。但是,在所述的数值界限之内的实践一般是优选的。另外,在整个说明书中,如果不明确地相反申明;则百分数、“份数”和比例值均基于重量或质量;对于与本发明相关的给定目的适合或者优选的一组或一类材料的描述意味着这组或这类中的任意两种或更多种成员的混合物是同样适合或优选的;化学术语中成分的说明是指在向说明书中指定的任意组合中添加时,或者当添加其它成分时,通过一种或更多种新加成分与组成中已经存在的一种或更多种成分之间的(一个或多个)化学反应在组成内原位产生时的成分;离子形态成分的说明还暗示着存在足够的反离子为作为整体的组成和为加入组成中的任何物质产生电中性;如此隐含指定的任何反离子优选在可能的程度上选自以离子形态明确指定的其它成分中;否则,除了避免对本发明目的有害的反离子外,可以自由选择这些反离子;术语“涂料”及其语法上的变体包括任何更具体类型的保护外涂层,即例如漆、电涂料、虫胶、外涂层、底涂层、彩色涂层等;单词“摩尔”意指“克摩尔”,并且该单词本身及其所有语法上的变体都可以用于由其中存在的所有的原子的类型和数量定义的任何化学物种,与该物种是否是离子性、中性、不稳定、假设的或者实际上为具有明确定义的分子的稳定中性物质无关;并且术语“溶液”、“可溶的”、“均匀”等应理解为不仅包括真实平衡的溶液或者均匀体 (homogeneity) 而且包括分散体。

[0041] 有待根据本发明进行阳极氧化的工件主要由铝或镁以外的材料组成。假定在涂覆第一保护涂层后,该材料不妨碍阳极反应所需的制品的导电性,该材料可以是含铁金属、非含铁金属或者非金属材料。工件或制品另外包含含有铝或铝合金,优选铝-锌合金的第一保护涂层。通过非限制性的实例,适合的基底包括包含钢基底且其上具有铝的第一保护涂层的镀铝钢和涂覆铝-锌合金的钢,例如由 International Steel Group, Dofasco 公司、United States Steel 公司和 Wheeling-Nisshin 公司生产并销售的 **GALVALUME®**,涂覆 55% Al-Zn 合金的薄钢板。其它实例是由 Steelscape Inc. 以注册商标 **Zincalume®**、Industrias Monterrey S.A. 以其商标 Zintro-Alum™ 以及 Galvak S.A. de 以其商标 Galval™ 制造并销售的产品。

[0042] 在一个实施方案中,第一保护涂层是(以优选性增加的顺序)包含不少于 30、40、50、60、70、80、90、100 重量%铝的金属。在另一个实施方案中,优选第一保护涂层包含其中铝含量优选不低于 30 重量%,并且不高于 70 重量%,最优选为 40-60 重量%的合金。在第三个实施方案中,第一保护涂层主要包含锌,并且铝占不超过 10 重量%、7 重量%或 5 重量%。

[0043] 在进行工件的阳极氧化时,使用优选维持在约 0°C 至约 90°C 的温度下的阳极氧化溶液。希望所述温度(以优选性增加的顺序)为至少约 5、10、15、20、25、30、40、50°C 并且不超过 90、88、86、84、82、80、75、70、65°C。

[0044] 阳极氧化过程包括将具有第一保护涂层的工件的至少一部分浸入阳极氧化溶液中,该阳极氧化溶液优选容纳在槽、罐或者其它这样的容器中。具有第一保护涂层的制品(工件)充当阳极。也将相对于工件为阴极的第二金属制品放在阳极氧化溶液中。可选地,将阳极氧化溶液置于其本身相对于工件(阳极)为阴极的容器中。当使用脉冲电流时,这时跨电极施加(以优选性增加的顺序)不超过 250 伏、200 伏、175 伏、150 伏、125 伏的平均电压,直至在与阳极氧化溶液接触的制品表面上形成所需厚度的涂层。结果是,具有典型不易受到阳极氧化的基底,例如含铁金属或者非金属基底的制品,其现在具有至少一个含有保护涂层的表面,该保护层包括含有来自阳极氧化溶液的金属的氧化物的阳极氧化层。当使用特定的阳极氧化溶液组成时,即使在不超过 100 伏的电压下也可以获得良好的结果。已经观察到耐腐蚀和耐磨保护涂层的形成常常与阳极氧化的条件有关,其在制品的表面上有效地引起(或者在连续或者间歇或者周期性的基础上)产生发射可见光的放电(本文有时称作“等离子体”,但是使用该术语并不意味着暗示存在真正的等离子体)。

[0045] 希望所述电流是脉冲的或者脉动电流。尽管也可以使用交流(然而在某些条件下,使用 AC 时涂层形成的速率可能较低),但优选使用直流。电流频率可以在约 10 至 10,000 赫兹的范围内。

[0046] 在优选的实施方案中,电流是名义的方波形式。每个连续电压脉冲之间的“断开”时间优选持续约 10% 电压脉冲长度到约 1000% 电压脉冲长度。在“断开”期间,电压不必降低到零(即可以使电压在相对低的基线电压和相对高的上限电压之间循环)。因此,可以将基线电压调节至施加的峰值上限电压的 0% 到 99.9% 的电压。低的基线电压(例如小于峰值上限电压的 30%)往往有利于产生周期性或间歇性的发射可见光的放电,而较高的基线电压(例如大于峰值上限电压的 60%)往往产生连续的等离子体阳极氧化(相对于 0.1-0.2 秒的人眼帧刷新速率)。可以用由频率发生器触发的电子或者机械开关使电流脉冲化。每平方英尺的平均安培数(以优选性增加的顺序)至少为 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、105、110、115,并且至少出于经济考虑(以优选性增加的顺序)不超过 300、275、250、225、200、180、170、160、150、140、130、125。还可以使用更复杂的波形,例如具有 AC 分量的 DC 信号。还可以使用交流,期望的电压介于约 200 和约 600 伏之间。阳极氧化溶液中电解质的浓度越高,电压可以越低,然而仍可沉积出令人满意的涂层。

[0047] 许多不同类型的阳极氧化溶液可成功地用于本发明的方法,这将在下文中更详细地说明。但是,据认为包含金属、半金属和/或非金属元素的大量水溶性或水可分散性的阴离子物种都适合用作阳极氧化溶液的组分。代表性的元素包括例如磷、钛、锆、钨、锡、锗、硼、钒、氟化物、锌、铋、钼、锰、钨等(包括这些元素的组合)。在本发明的优选实施方案中,

阳极氧化溶液的组分是钛和 / 或锆。

[0048] 不希望受理论限制,认为在随后要更详细说明的络合氟化物或氟氧化物物种的存在下具有不同金属涂层的含铁金属制品的阳极氧化导致形成包含金属 / 半金属氧化物陶瓷 (包括含有 O、OH 和 / 或 F 配位体的部分水解的玻璃) 或者金属 / 非金属化合物的表面膜,其中组成表面膜的金属包括来自该络合氟化物或氟氧化物物种的金属以及来自组成第一保护涂层的不同金属。据认为在根据本发明的阳极氧化期间经常发生的等离子体或火花使阴离子物种不稳定,引起这些物种上的某些配位体或取代基水解或者被 O 和 / 或 OH 取代,或者使金属-有机键被金属-O 或者金属-OH 键代替。这种水解和取代反应使物种的水溶性或者水可分散性较小,从而驱动构成第二保护涂层的氧化物的表面涂层的形成。还认为在阳极区原位产生过氧化物和氧基也有助于络合物的水解。

[0049] 使用的阳极氧化溶液包含水和选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B (优选 Ti 和 / 或 Zr) 中元素的至少一种络合氟化物或氟氧化物。该络合氟化物或氟氧化物应该是水溶性的或者水可分散的并且优选包含含有至少 1 个氟原子和选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 或 B 中的至少一个原子的阴离子。该络合氟化物或氟氧化物 (有时被本领域中的工人们称作“氟代金属盐 (fluorometallate)”) 优选是分子具有如下经验通式 (I) 的物质:

[0050]  $H_pT_qF_rO_s$  (I)

[0051] 其中:p、q、r 和 s 每个均代表非负的整数;T 代表选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B 中的化学原子符号;r 至少为 1;q 至少为 1;并且除非 T 代表 B,则 (r+s) 至少为 6。可以用适当的阳离子如铵、金属、碱土金属或碱金属阳离子取代一个或多个 H 原子 (例如倘若这种盐是水溶性的或者水可分散的,则该络合氟化物可以是盐的形成)。

[0052] 适合的络合氟化物的示例性实例包括,但不局限于  $H_2TiF_6$ 、 $H_2ZrF_6$ 、 $H_2HfF_6$ 、 $H_2GeF_6$ 、 $H_2SnF_6$ 、 $H_3AlF_6$  和  $HBF_4$  以及它们的 (完全以及部分中和的) 盐和混合物。适合的络合氟化物盐的实例包括  $SrZrF_6$ 、 $MgZrF_6$ 、 $Na_2ZrF_6$  和  $Li_2ZrF_6$ 、 $SrTiF_6$ 、 $MgTiF_6$ 、 $Na_2TiF_6$  和  $Li_2TiF_6$ 。

[0053] 阳极氧化溶液中的络合氟化物和络合氟氧化物的总浓度优选为至少约 0.005M。一般而言,除了任何溶解性限制的原因以外,没有优选的浓度上限。希望阳极氧化溶液中的络合氟化物和络合氟氧化物的总浓度为至少 0.005、0.010、0.020、0.030、0.040、0.050、0.060、0.070、0.080、0.090、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60M,并且如果仅出于经济原因 (以优选性增加的顺序) 则不大于 2.0、1.5、1.0、0.80M。

[0054] 为了改善络合氟化物或氟氧化物的溶解性,尤其是在较高的 pH 下,希望电解质组成中包括含氟但不含 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 或 B 中任一种的无机酸 (或其盐)。优选使用氢氟酸或氢氟酸的盐如二氟化铵作为该无机酸。认为该无机酸可以防止或阻碍络合氟化物或氟氧化物的过早聚合或缩聚,否则 (特别是在络合氟化物具有“T”为 6 个氟的原子比例的络合氟化物的情况中) 它可能易于减缓自发分解形成水不溶性的氧化物。向六氟钛酸和六氟锆酸的某些商品源供应无机酸或其盐,但是在本发明的某些实施方案中可能希望添加更多的无机酸或无机盐。

[0055] 还可以在阳极氧化溶液中加入螯合剂,尤其是每个分子包含两个或更多个羧基团的螯合剂,例如次氨基三乙酸、乙二胺四乙酸、N-羟乙基-乙二胺三乙酸、或者二亚乙基三胺五乙酸或它们的盐。可以使用其它 IV 族化合物,例如作为非限制性的实例有 Ti 和 / 或 Zr 的草酸盐和 / 或乙酸盐,以及本领域中公知的不会干扰阳极氧化溶液的阳极氧化沉积

和正常浴寿命的其它稳定配位体,例如乙酰丙酮化物。特别地,必须避免在供能的阳极氧化溶液中或者分解或者聚合而没有所希望的取作用的有机材料。

[0056] 可以通过将至少一种络合氟化物与作为选自 Ti、Zr、Hf、Sn、B、Al 或 Ge 中至少一种元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、羧酸盐或醇盐的至少一种化合物组合来制备适合的络合氟氧化物。可以用来制备本发明阳极氧化溶液的这类适合化合物的实例非限制性地包括碱式碳酸锆、乙酸锆和氢氧化锆。美国专利第 5,281,282 号中描述了适用于本发明的络合氟氧化物的制备,通过引用将该专利全部内容并入本文。用于构成阳极氧化溶液的该化合物的浓度优选(以优选性依次增加的顺序)至少为 0.0001、0.001 或 0.005 摩尔/kg(基于所用化合物中存在的(一种或多种)元素 Ti、Zr、Hf、Sn、B、Al 和 / 或 Ge 的摩尔数计算)。络合氟化物的摩尔/kg 浓度与氧化物、氢氧化物、碳酸盐或醇盐化合物的摩尔/kg 浓度的比率优选(以优选性依次增加的顺序)至少为 0.05:1、0.1:1 或 1:1。

[0057] 在阳极氧化溶液中可以存在 pH 调节剂,适合的 pH 调节剂(以非限制性实例)包括氨、胺、碱金属氢氧化物或其它碱。将 pH 调节剂的量限制为实现需要 pH 所需的量,并且与阳极氧化浴中使用的电解质的类型有关。在优选的实施方案中,pH 调节剂的量小于 1% w/v。一般而言,在本发明的本实施方案中优选将阳极氧化溶液的 pH 维持在弱酸性(例如约 2.5-约 5.5 的 pH,优选约 3-约 5)。

[0058] 在本发明的某些实施方案中,阳极氧化溶液基本上(更优选完全)不含铬、高锰酸盐、硼酸盐、硫酸盐、游离氟化物和 / 或游离氯化物。

[0059] 使用脉冲 DC,在 175 伏或更低(优选 100 或更低)的平均电压下一般观察到快速的涂层形成。希望平均电压足够大以便以至少约每分钟 1 微米厚度、优选 3 分钟内至少 3-8 微米的速率产生本发明的涂层。如果仅出于经济原因,希望平均电压(以优选性增加的顺序)低于 275、250、225、200、175、150、140、130、125、120、115、110、100、90 伏。本发明的涂层典型是细晶粒的并且理想为至少 1 微米厚,优选的实施方案具有 1-20 微米的涂层厚度。可以施用更薄或更厚的涂层,然而更薄的涂层可能不能提供需要的制品覆盖率。不希望受单一理论限制,据认为特别是对于绝缘的氧化物膜,随着涂层厚度增加,膜沉积速率最终渐近降低至接近于零的速率。本发明涂层的增加质量在约 5-200g/m<sup>2</sup> 或更大的范围内并且是涂层厚度和涂层组成的函数。希望涂层的增加质量(以优选性增加的顺序)至少为 5、10、11、12、14、16、18、20、25、30、35、40、45、50g/m<sup>2</sup>。

[0060] 用于在铝或铝合金基底上形成白色保护涂层的特别优选的阳极氧化溶液可以使用下面的组分进行制备:

[0061] 碱式碳酸锆 0.01 至 1 重量%

[0062] H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 0.1 至 5 重量%

[0063] 水 余量至 100%

[0064] 使用氨、胺或者其它碱调节 pH 至 2-5 的范围。

[0065] 在利用碱式碳酸锆和 H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 的优选实施方案中,希望阳极氧化溶液包含用量(以优选性增加的顺序)至少为 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50、0.55、0.60 重量%,并且(以优选性增加的顺序)不大于 1.0、0.97、0.95、0.92、0.90、0.87、0.85、0.82、0.80、0.77 重量%的碱式碳酸锆。在本实施方案中,希望阳极氧化溶液包含用量(以优选性增加的顺序)至少为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.3、1.4、1.5、2.0、2.5、3.0、

3.5 重量%，并且（以优选性增加的顺序）不大于 10、9.75、9.5、9.25、9.0、8.75、8.5、8.25、8.0、7.75、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0 重量%的  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ 。

[0066] 在特别优选的实施方案中，碱式碳酸锆的用量在约 0.75-0.25 重量%的范围内， $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  在 6.0-9.5 重量%的范围内；使用例如氨的碱调节 pH 至 3-5 的范围内。

[0067] 据认为碱式碳酸锆和六氟锆酸在至少某种程度上组合形成一种或多种络合氟氧化物物种。所得阳极氧化溶液允许使用平均电压不大于 250 伏的脉冲直流来快速阳极氧化制品。在本发明的这个具体实施方案中，当在阳极氧化期间将阳极氧化溶液维持在相对高的温度（例如 40°C -80°C）下时，一般获得较好的涂层。可选地，可以使用优选具有 300-600 伏电压的交流。所述溶液具有形成白色保护涂层的进一步优点，从而如果需要白色的装饰性覆面则可消除涂敷阳极氧化表面的需要。根据本发明的这个本实施方案制备的阳极氧化涂层典型具有至少 80 的 L 值、4-8 微米涂层厚度下的高的覆盖力、以及优异的耐腐蚀性。据本发明人所知，至今还没有商业上可实用的阳极氧化技术能够在涂有铝或铝合金的含铁金属或非金属上产生具有性质的这种期望组合的涂层。

[0068] 在接受根据本发明的阳极氧化处理之前，具有不同金属涂层的含铁金属制品优选接受清洗和 / 或脱脂步骤。例如，通过暴露于碱性清洗液，例如 PARCO Cleaner305 (Henkel 公司 Henkel SurfaceTechnologies 部门的产品, Madison Heights, Michigan) 的稀溶液中可以使制品化学脱脂。在清洗后，优选用水冲洗制品。如果需要，然后通过使用该领域内已知的许多可从市场上购得的脱氧溶液之一根据生产商的说明书进行脱氧来清洗。脱氧溶液的适合的非限制性实例包括可从 Henkel 公司获得的 Deoxalume2310 和 SC592。这种阳极氧化前的处理在该领域内是众所周知的；典型地 **Galvalume®** 不需要脱氧。

[0069] 在工件表面上产生的保护涂层在阳极氧化后可以接受更进一步的处理，例如涂敷、密封等。例如，可以向阳极氧化的表面施用例如硅酮或聚氨酯水分散体的原位干燥 (dry-in-place) 涂层，典型以约 3- 约 30 微米的膜结构（厚度）。

[0070] 现在参考许多具体的实施例来进一步说明本发明，认为这些实施例只是示例性的而并非对本发明的范围进行限制。

[0071] 实施例

[0072] 实施例 1

[0073] 使用下面的组分制备阳极氧化溶液：

[0074] 每 1000g 中的份数

[0075] 碱式碳酸锆 5.5

[0076] 氟锆酸 (20% 溶液) 84.25

[0077] 去离子水 910.25

[0078] 使用氨调节 pH 至 3.5。使用峰值上限电压为 500 伏（近似平均电压 = 130 伏）的脉冲直流，在阳极氧化溶液中对 **Galvalume®** 试验板进行 3 分钟阳极氧化。电流的波形名义上为方波。“接通”时间是 10 毫秒，“断开”时间是 30 毫秒（“断开”或基线电压是峰值上限电压的 0%）。在 **Galvalume®** 试验板的表面上形成了 3-7 微米厚的涂层。附着的光滑涂层具有均匀的白色外观。

[0079] 实施例 2

[0080] 利用定性能量色散谱分析实施例 1 的试验板,并且发现包含主要包含锆和氧的涂层。

[0081] 对试验板进行 1000 小时盐雾试验 (ASTM B-117-03)。在暴露于盐雾环境之前,穿过阳极氧化涂层制造划线,即线划痕并且向下至铝-锌合金涂层。试验板暴露于 1000 小时的盐雾试验,没有产生划线或区域的腐蚀。这是相对于 25 微米或更厚的已知涂料膜的改进,该涂料膜在接受 1000 小时盐雾时表现出划线腐蚀。

[0082] 尽管已经参照具体的实施例说明了本发明,但是应当理解设想到了修改。此处所述的本发明的变化和其它实施方案对于本领域技术人员将是显而易见的且不背离如下面的权利要求书所限定的本发明的范围。本发明的范围仅由附属权利要求的范围限制。