



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101048277 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

(21) 申请号 200580036564. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005. 10. 25

*B32B 15/04* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*C25D 11/04* (2006. 01)

10/972, 592 2004. 10. 25 US

*C10G 15/00* (2006. 01)

11/156, 425 2005. 06. 20 US

审查员 徐东

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 04. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/038337 2005. 10. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02006/047500 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

权利要求书 3 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

制成制品和在有机或无机涂层之前用陶瓷氧化物阳极氧化涂覆铝基底的方法

(57) 摘要

一种制成制品和制造该制品的方法, 该方法包括对铝和铝合金工件进行阳极氧化以便提供包含钛和 / 或锆的氧化物的耐腐蚀、耐热和耐磨的陶瓷涂层, 和随后用第二涂层例如含聚四氟乙烯 (“PTFE”) 或硅酮的涂层涂覆阳极氧化后的涂层。本发明特别适用于在铝基底上形成较长寿命的涂层: 通过用钛和 / 或锆的氧化物的阳极氧化层预涂覆基底, 该阳极氧化层在硬但仍柔性的膜中提供了优异的耐腐蚀性、耐热性和耐磨性。

1. 一种在包含铝或铝合金的金属制品表面上形成保护涂层的方法,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:  
选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B 中的元素的
    - 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,和
    - d) 水可分散性的络合氟氧化物,以及它们的混合物;  
其中,所述阳极氧化溶液还包含含磷的酸和 / 或盐;
  - B) 提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极;
  - C) 将包含铝或铝合金的金属制品作为阳极置于所述阳极氧化溶液中;
  - 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金属制品的表面上形成第一保护涂层;
  - E) 将具有第一保护涂层的金属制品从所述阳极氧化溶液中移出并且干燥所述制品;  
以及
  - F) 向具有第一保护涂层的金属制品施用一个或多个涂覆材料的层,以便形成与所述第一保护涂层不同或者与所述第一保护涂层具有相同组成并且是非阳极氧化沉积的第二保护涂层;  
并且所述阳极氧化溶液具有 2 至 6 的 pH。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述第一保护涂层包含二氧化钛和 / 或氧化锆。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述第一保护涂层包含二氧化钛。
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,其中所述第一保护涂层包含二氧化钛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 200 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,其中所述第二保护涂层包含热喷涂施用的涂层和 / 或 PTFE 和硅酮之一。
9. 权利要求 1 的方法,其中所述第二保护涂层包含含有 PTFE 或硅酮的外涂层以及所述外涂层和所述第一保护涂层之间的至少一个另外的涂料层。
10. 权利要求 1 的方法,其中使用选自  $H_2TiF_6$ 、 $H_2ZrF_6$ 、 $H_2HfF_6$ 、 $H_2SnF_6$ 、 $H_2GeF_6$ 、 $H_3AlF_6$ 、 $HBF_4$  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。
11. 权利要求 1 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,该络合氟氧化物是通过将选自 Ti、Zr 中的至少一种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制备的。
12. 一种在具有包含铝或铝合金的金属表面的制品上形成保护涂层的方法,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和 / 或氟氧化物、以及含磷的无机酸或其盐来制备所述阳极氧化溶液;

B) 提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极;

C) 将包含至少一个含铝或铝合金的金属表面的制品作为阳极置于所述阳极氧化溶液中;

D) 在阳极和阴极之间通过直流或交流, 持续有效的的时间以便在所述至少一个金属表面上形成第一保护层;

E) 将包括至少一个具有第一保护涂层的金属表面的金属制品从所述阳极氧化溶液中移出并且干燥所述制品; 以及

F) 向所述第一保护层施用一个或多个涂覆材料的层, 至少一个所述层包含热喷涂施用的涂层, PTFE 或硅酮, 以便形成第二保护层;

并且所述阳极氧化溶液具有 2 至 6 的 pH。

13. 权利要求 12 的方法, 其中使用氨、胺、碱金属氢氧化物或者它们的混合物调节所述阳极氧化溶液的 pH。

14. 权利要求 12 的方法, 其中所述电流是具有不超过 125 伏的平均电压的脉冲直流。

15. 权利要求 12 的方法, 其中所述阳极氧化溶液还包含螯合剂。

16. 权利要求 12 的方法, 其中还使用作为选自 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来制备所述阳极氧化溶液。

17. 权利要求 1 的方法制备的产品。

18. 权利要求 17 的产品, 其包含:

a) 具有至少一个包含至少 30 重量% 铝的表面的基底;

b) 沉积在所述表面上的包含二氧化钛和 / 或氧化锆的耐酸和碱的、附着的第一保护层; 以及

c) 附着到所述第一保护层上的第二保护层, 所述第二保护层或者与所述第一保护层不同, 或者与所述第一保护层具有相同的组成并且非阳极氧化沉积的。

19. 权利要求 18 的产品, 其中所述第二保护层包含基本上不含 PTFE 的内部涂层材料层和包含 PTFE 的外部涂料层。

20. 权利要求 18 的产品, 其中所述附着的第一保护层主要包含二氧化钛。

21. 权利要求 18 的产品, 其中所述附着的第一保护层包含二氧化钛与氧化锆的混合物。

22. 权利要求 18 的产品, 其中所述附着的第一保护层主要包含氧化锆。

23. 权利要求 18 的产品, 其中所述第二保护层包含热喷涂施用的涂层和 / 或 PTFE 和硅酮之一。

24. 一种在具有至少一个包含铝的表面的制品上形成保护涂层的方法, 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:

a) 水溶性和 / 或水可分散性的磷的含氧盐, 其中所述阳极氧化溶液中的磷浓度为至少 0.01M;

b) 水溶性和 / 或水可分散性的、选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B 中的元素的络合氟化

物；

- c) 水溶性和 / 或水可分散性的锆的含氧盐；
- d) 水溶性和 / 或水可分散性的钒的含氧盐；
- e) 水溶性和 / 或水可分散性的钛的含氧盐；
- f) 水溶性和 / 或水可分散性的碱金属氟化物和氢氧化物；
- g) 水溶性和 / 或水可分散性的铌盐；
- h) 水溶性和 / 或水可分散性的钼盐；
- i) 水溶性和 / 或水可分散性的锰盐；
- j) 水溶性和 / 或水可分散性的钨盐；及

B) 提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极；

C) 将具有至少一个包含铝的表面的制品作为阳极置于所述阳极氧化溶液中；以及

D) 在阳极和阴极之间经过所述阳极氧化溶液通过电流,持续有效时间以便在所述制品的至少一个表面上形成第一保护层；

E) 将具有第一保护涂层的金属制品从所述阳极氧化溶液中移出并且干燥所述制品；以及

F) 向具有第一保护涂层的金属制品施用一个或多个涂覆材料的层,以便形成与所述第一保护层不同或者与所述第一保护层具有相同组成并且是非阳极氧化沉积的第二保护层；

并且所述阳极氧化溶液具有 2 至 6 的 pH。

25. 权利要求 1 的方法,其中采用 30 至 300 的每平方英尺的平均安培数的电流密度。

26. 权利要求 1 的方法,其中采用 300 至 2000 安培 / 平方英尺的电流密度。

27. 权利要求 12 的方法,其中采用 30 至 300 的每平方英尺的平均安培数的电流密度。

28. 权利要求 12 的方法,其中采用 300 至 2000 安培 / 平方英尺的电流密度。

29. 权利要求 24 的方法,其中采用 30 至 300 的每平方英尺的平均安培数的电流密度。

30. 权利要求 24 的方法,其中采用 300 至 2000 安培 / 平方英尺的电流密度。

## 制成制品和在有机或无机涂层之前用陶瓷氧化物阳极氧化 涂覆铝基底的方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及铝和铝合金工件的阳极氧化施加的电沉积涂层以提供包含钛和 / 或锆的氧化物的涂层, 以及后续用有机涂层、无机涂层和 / 或既包含有机物质又包含无机物质的涂层对阳极氧化工件进行的涂覆。后续涂层的具体实例包括涂料、热喷涂施用的涂层和包含聚四氟乙烯 ( 下文中称作 “PTFE”) 或硅酮 (silicone) 的涂层。本发明特别适用于在铝基底上形成较长寿命的热喷涂施用的、PTFE 或硅酮的不粘涂层。

### [0002] 发明背景

[0003] 铝及其合金已经得到了许多工业应用。但是, 由于铝及其合金的反应性, 以及它们的腐蚀和环境劣化的趋势, 必需向这些金属的暴露表面提供足够耐腐蚀和保护性的涂层。此外, 这种涂层应该耐磨, 使得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。在认为制造的制品的外观重要的情形中, 向其施用的保护涂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涂层, 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。该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] 耐热性是铝及其合金的保护涂层的非常期望的特性。例如在炊具工业中, 铝由于其轻的重量和快速的传热性质而是精选的材料。但是, 裸露的铝容易遭受腐蚀和变色, 特别是当暴露于普通的食物酸例如柠檬汁和醋、以及碱例如餐具洗涤皂时。含 PTFE 或硅酮的涂料是用于铝的常见耐热涂层, 它提供了耐腐蚀性和抗变色性并且提供了 “不粘” 的烹调表面。但是, 含 PTFE 的涂料的缺点在于当受到磨蚀时其与基底的附着性不足以抵抗剥落。为了改善 PTFE 涂层的附着性, 生产商们通常必须在铝基底上提供三种涂料覆层: 底涂层、中间层和最后的包含 PTFE 的外涂层。这种三步骤工艺是昂贵的并且不能解决耐磨性不足的问题和当保护涂料, 特别是 PTFE 涂层磨损时下面的铝随后被腐蚀的问题。同样, 不粘的硅酮涂层最终被磨损掉从而使下面的铝暴露于酸、碱和腐蚀性侵蚀。

[0006] 为了改善粗糙度和耐磨性, 炊具工业中已知的是使用强酸浴 ( $\text{pH} < 1$ ) 阳极氧化铝来沉积铝氧化物的涂层, 并且然后施用包含 PTFE 的不粘密封涂层。该方法的缺点是产生的阳极氧化涂层的特性。该铝氧化物涂层对酸和碱的不渗透性不如钛和 / 或锆的氧化物。使用这种已知方法涂覆的制品在反复暴露于热水和碱性清洁剂的典型餐具洗涤循环时会丧失其 PTFE 涂层。

[0007] 所谓的硬质阳极氧化铝导致较硬的铝氧化物涂层, 该涂层是通过在  $\text{pH} < 1$  和低于  $3^{\circ}\text{C}$  的温度下的阳极氧化涂覆沉积的, 这产生仍缺少足够的耐腐蚀性和耐碱侵蚀性的  $\alpha$  相氧化铝晶体结构。

[0008] 因此,仍非常需要开发用于铝及其合金的替代的阳极氧化方法,该方法不具有任何上述缺点并且仍能提供高品质和满意外观的耐腐蚀、耐热且耐磨的保护涂层。

[0009] 在提供耐腐蚀、耐热且耐磨的涂层用以支持 PTFE 对铝的附着的另一种已知尝试中,对铝合金热喷涂二氧化钛来产生与下面的铝物理附着的膜。这种膜与铝制品具有一定的附着性,但是在涂层中表现出不希望有的空隙。热喷涂技术涉及将颗粒加热并且喷射到预备的表面上。通过一种或多种已知的热喷涂方法可以沉积大多数金属、氧化物、金属陶瓷、硬质金属化合物、一些有机塑料和某些玻璃。根据具体的方法,原料可以是粉末、线、柔性的载有粉末的管或棒的形式。当材料通过喷枪时,它被加热至软化或熔融状态,被加速并且在线或棒的情况中被粉化(atomize)。将如此产生的热颗粒的限制流驱至基底上并且当所述颗粒撞击基底表面时,它们变平并且形成与前面制备的表面的不规则相一致并附着于其上以及彼此附着的薄片。可以平移(translate)枪或者基底并且喷射的材料逐颗粒地构成层状结构,该层状结构形成涂层。这种特殊的涂覆技术已经作为表面修复和保护方法使用了许多年。在航空航天中,铝部件常常涂有氧化锆和氧化钇的热喷涂涂层用以提供绝热层。最近的变化包括冷喷涂材料沉积,其涉及将涂覆材料的颗粒以充分高的速度导向目标表面,引起颗粒变形并且附着到目标表面上。美国专利第 4,370,538、4,869,936、5,302,414、6,082,444、6,861,101、6,863,990、6,869,703、6,875,529 号中教导了热喷涂涂层的许多方面,这里通过引用将这些专利并入本文。

[0010] 现在已经发现通过在铝合金基底上沉积根据本发明的底层,然后在本发明的氧化物底层上沉积热喷涂涂层,可以实现热喷涂涂覆产品的性能的惊人改善。

[0011] 发明概述

[0012] 申请人已经开发了一种方法,利用该方法可以使用包含络合氟化物和 / 或络合氟氧化物的阳极氧化溶液,用阳极氧化施用的电沉积涂层快速涂覆铝或铝合金的制品以便形成耐腐蚀和耐磨的保护涂层。所述阳极氧化溶液是含水的并且包含选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B 中的元素的水溶性和水可分散性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,这不会对性能产生有害影响。在本发明特别优选的实施方案中,阳极氧化溶液包含选自如下组中的一种或多种组分:

[0013] 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为至少 0.01M;

[0014] b) 水溶性和 / 或水可分散性的、选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B 中的元素的络合氟化物;

[0015] c) 水溶性和 / 或水可分散性的锆的含氧盐;

[0016] d) 水溶性和 / 或水可分散性的钇的含氧盐;

[0017] e) 水溶性和 / 或水可分散性的钛的含氧盐;

[0018] f) 水溶性和 / 或水可分散性的碱金属氟化物;

[0019] g) 水溶性和 / 或水可分散性的铈盐;

[0020] h) 水溶性和 / 或水可分散性的钼盐;

[0021] i) 水溶性和 / 或水可分散性的锰盐;

[0022] j) 水溶性和 / 或水可分散性的钨盐 ; 及

[0023] k) 水溶性和 / 或水可分散性的碱金属氢氧化物。

[0024] 在本发明的一个实施方案中, 在锆和 / 或钛的陶瓷氧化物膜中共沉积铌、钼、锰和 / 或钨的盐。

[0025] 本发明的方法包括提供与阳极氧化溶液接触的阴极、将制品作为阳极置于阳极氧化溶液中, 并且在一定电压下使电流通过阳极氧化溶液并且持续有效的时间以便在制品表面上形成阳极氧化施加的电沉积保护涂层。通常优选脉冲直流或者交流。也可以使用非脉冲的直流。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, 峰值电压优选不超过 600, 最优选 500 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、480、450 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。存在含磷组分时, 可以使用约 200- 约 600 伏电压下的也被称作纯直流的非脉冲直流。希望非脉冲直流的电压 (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。

[0026] 本发明的一个目的是提供一种在包含铝或铝合金的金属制品的表面上形成保护涂层的方法, 所述方法包括: 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: 选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B 中的元素的水溶性络合氟化物、水溶性络合氟氧化物、水可分散性的络合氟化物和水可分散性的络合氟氧化物以及它们的混合物; 提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极; 将包含铝或铝合金的金属制品作为阳极置于电沉积阳极氧化溶液中; 在阳极和阴极之间使电流通过所述溶液, 持续有效的时间以便在所述金属制品的表面上形成第一保护层; 将具有第一保护层的金属制品从所述阳极氧化溶液中移出并且干燥所述制品; 以及向具有第一保护层的金属制品施用一个或多个涂覆材料的层, 优选地至少一个所述层包含热喷涂施用的材料, 例如金属、氧化物、有机物质及其混合物、PTFE 或硅酮, 以便形成第二保护层。

[0027] 本发明的另一个目的是提供一种方法, 其中所述第一保护层包含二氧化钛和 / 或氧化锆。本发明的又一个目的是提供一种方法, 其中所述第一保护层包含二氧化钛并且所述电流是直流。

[0028] 本发明的另一个目的是提供一种方法, 其中将所述阳极氧化溶液维持在 0°C -90°C 的温度下。本发明的又一个目的是提供一种方法, 其中电流是平均电压不超过 200 伏的脉冲直流。本发明的另一个目的是提供一种方法, 其中所述金属制品是铝并且所述电流是直流或交流。本发明的另一个目的是提供一种方法, 其中所述电流是脉冲直流。

[0029] 本发明的另一个目的是提供一种方法, 其中以每分钟至少 1 微米厚度的速率形成所述保护层。

[0030] 本发明的另一个目的是提供一种方法, 其中第二保护层包含含有 PTFE 或硅酮的不粘外涂层以及外涂层与第一保护层之间的至少一个附加涂层, 例如涂料或热喷涂施用的材料。

[0031] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中使用选自  $H_2TiF_6$ 、 $H_2ZrF_6$ 、 $H_2HfF_6$ 、 $H_2SnF_6$ 、 $H_2GeF_6$ 、 $H_3AlF_6$ 、 $HBF_4$  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,并且该阳极氧化溶液可选地包含 HF 或其盐。

[0032] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中所述阳极氧化溶液还包含含磷的酸和 / 或盐、和 / 或螯合剂。优选地,含磷的酸和 / 或盐包括磷酸、磷酸盐、亚磷酸和亚磷酸盐中的一种或多种。本发明的另一个目的是提供一种方法,其中使用氨、胺、碱金属氢氧化物或者它们的混合物调节所述阳极氧化溶液的 pH。

[0033] 本发明的一个目的是提供一种在主要包含铝的金属制品表面上形成保护涂层的方法,所述方法包括:提供包含水、含磷的酸和 / 或盐以及选自水溶性和水可分散性的络合氟化物及其混合物中的一种或多种附加组分的阳极氧化溶液,所述氟化物包含选自 Ti、Zr 及其组合中的元素;提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极;将主要包含铝的金属制品作为阳极置于所述阳极氧化溶液中;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金属制品表面上形成第一保护层;将具有第一保护层的金属制品从所述阳极氧化溶液中移出并且干燥所述制品;以及向具有第一保护层的金属制品施用一个或多个涂覆材料的层,至少一个所述层包含热喷涂施用的涂层,PTFE 或硅酮,以便形成第二保护层。

[0034] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中使用包含含有至少 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的络合氟化物来制备阳极氧化溶液。

[0035] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中使用选自  $H_2TiF_6$ 、 $H_2ZrF_6$ 、 $H_2TiF_6$  的盐、 $H_2ZrF_6$  的盐及它们的混合物中的络合氟化物来制备阳极氧化溶液。

[0036] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中以至少 0.05M 的浓度向所述阳极氧化溶液中加入络合氟化物。

[0037] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中所述直流具有不超过 250 伏的平均电压。

[0038] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中所述阳极氧化溶液还包含螯合剂。

[0039] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中所述阳极氧化溶液包含至少一种络合氟氧化物,所述络合氟氧化物是通过将选自 Ti、Zr 中的至少一种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而制备的。

[0040] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中所述阳极氧化溶液具有约 2 至约 6 的 pH。

[0041] 本发明的一个目的是提供一种在具有包含铝或铝合金的金属表面的制品上形成保护层的方法,所述方法包括:提供阳极氧化溶液,已经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和 / 或氟氧化物,以及含磷的无机酸或其盐来制备所述阳极氧化溶液;提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极;将包含至少一个含有铝或铝合金的金属表面的制品作为阳极置于所述阳极氧化溶液中;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所述至少一个金属表面上形成第一保护层;将包含具有第一保护层的至少一个金属表面的制品从所述阳极氧化溶液中移出并且干燥所述制品;以及向所述第一保护层施用一个或多个涂覆材料的层,至少一个所述层包含热喷涂施用的涂层,PTFE 或硅酮,以便形成第二保护层。



[0042] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中使用氨、胺、碱金属氢氧化物或者它们的混合物调节所述阳极氧化溶液的 pH。

[0043] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中所述电流是平均电压不超过 150 伏的脉冲直流(可以使用更高的平均电压,但是它们通常在功耗方面经济性较差)。

[0044] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中另外使用作为选自 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。

[0045] 本发明的一个目的是提供一种在包含铝的制品的表面上形成保护涂层的方法,所述方法包括:提供阳极氧化溶液,已经通过将钛和 / 或锆的一种或多种水溶性络合氟化物或其盐,含磷的含氧酸和 / 或盐,以及可选的锆的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或醇盐组合来制备所述阳极氧化溶液;提供与所述阳极氧化溶液接触的阴极;将包含铝的制品作为阳极置于所述阳极氧化溶液中;和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所述制品的表面上形成保护涂层;将具有第一保护涂层的制品从所述阳极氧化溶液中移出并且干燥所述制品;以及向所述具有第一保护涂层的制品施用一个或多个涂覆材料的层,至少一个所述层包含热喷涂施用的涂层,PTFE 或硅酮,以便形成第二保护涂层。

[0046] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中使用  $H_2TiF_6$ 、 $H_2TiF_6$  的盐、 $H_2ZrF_6$ 、和  $H_2ZrF_6$  的盐中的一种或多种来制备所述阳极氧化溶液。本发明的另一个目的是提供一种方法,其中还使用碱式碳酸锆来制备所述阳极氧化溶液。本发明的另一个目的是提供一种方法,其中一种或多种水溶性的络合氟化物是钛或锆的络合氟化物并且电流是直流、脉冲或非脉冲的。

[0047] 发明详述

[0048] 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,本说明书中表示反应和 / 或使用的材料量或条件的所有数值量都应理解为在说明本发明的范围时被词语“约”修饰。但是,在所述的数字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的或者优选的一组或一类材料的描述意味着这组或这类中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,通过一种或多种新加成分与组成中已经存在的一种或多种成分之间的(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;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“热喷涂”、“热喷涂施用的涂层”以及其语法上的变体包括通过在足够高以使颗粒附着到目标表面上的速度下,使加热或者未加热的涂层材料颗粒导向目标表面的方法和由该方法制备的涂层,并且(通过非限制性的实例)包括冷喷涂、等离子喷涂、低压等离子喷涂(LPPS)、空气等离子喷涂(APS)和高速含氧-燃料(HVOF)、粉末火焰喷涂、线/棒火焰喷涂、爆燃/爆炸火焰喷涂和线弧喷涂以及工业中公知的类似方法;术语“涂料”及其语法上的变体包括任何更具体类型的保护性外涂层,即例如漆、电涂料、虫胶、搪瓷、外涂层、中间涂层、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、不稳定的、假设的或者实际上是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”、“均匀的”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。

[0049] 对于要接受根据本发明的阳极氧化处理的铝或铝合金制品没有具体限制。希望制品的至少一部分是由包含不低于50重量%,更优选不低于70重量%的铝的金属制成。优选地,所述制品是由包含(以优选性增加的顺序)不低于30、40、50、60、70、80、90、100重量%铝的金属制成。

[0050] 在进行工件的阳极氧化施用的电沉积涂覆时,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。

[0051] 所述阳极氧化施用的电沉积涂覆工艺包括将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。该制品(工件)充当阳极。还将相对于工件为阴极的第二金属制品置于阳极氧化溶液中。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,这时跨电极两端施用(以优选性增加的顺序)不超过250伏、200伏、175伏、150伏、125伏、120伏、115伏的平均电压,直至在与阳极氧化溶液接触的铝制品表面上形成所需厚度的涂层。当使用特定的阳极氧化溶液组成时,即使在不超过约100伏的平均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经常与在铝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)的阳极氧化条件有关。

[0052] 在一个实施方案中,使用10-400安培/平方英尺和200-600伏的直流(DC)。在另一个实施方案中,电流是脉冲或者脉动电流。希望使用200-600伏范围内的非脉冲直流;优选电压(以优选性增加的顺序)为至少200、250、300、350、400并且至少出于经济原因,(以优选性增加的顺序)不超过700、650、600、550。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。电流的频率可以在约10至10,000赫兹的范围内;可以使用更高的频率。在使用AC电的实施方案中,300-600伏是优选的电压水平。

[0053] 在优选的实施方案中,脉冲信号可以在每个连续电压脉冲之间具有“断开”时间,其优选持续约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,而更高的基线电压(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)为至少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。也可以使用更复杂的波形,例如具有AC分量的DC信号。也可以使用交流,期望的电压介于约200和约600伏之间。阳极氧化溶液中

的电解质的浓度越高,电压可以越低然而仍可沉积出满意的涂层。

[0054] 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。适合的元素包括例如磷、钛、锆、钪、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。

[0055] 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,铝或铝合金制品的阳极氧化施用的电沉积涂覆导致形成包含金属 / 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制品的一些金属。根据实施例涂层的分析,看起来涂层中的大多数金属来自于阳极氧化溶液。据认为在根据本发明的阳极氧化施加的电沉积涂覆期间经常发生的辉光、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,从而驱动表面涂层的形成。

[0056] 该阳极氧化溶液中可以存在 pH 调节剂,适合的 pH 调节剂 (通过非限制性实例) 包括氨、胺或者其它碱。pH 调节剂的量限制为达到 2-11、优选 2-8、并且最优选 3-6 的 pH 所需的量,并且与阳极氧化浴中使用的电解质类型有关。在优选的实施方案中,pH 调节剂的量小于 1% w/v。

[0057] 在本发明的一些实施方案中,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。

[0058] 使用的阳极氧化溶液优选包含水和选自 Ti、Zr、Hf、Sn、Al、Ge 和 B (优选 Ti 和 / 或 Zr) 中的元素的至少一种络合氟化物或氟氧化物。所述络合氟化物或氟氧化物应该是水溶性的或者水可分散性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 中的元素的至少一个原子的阴离子。所述络合氟化物和氟氧化物 (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:

[0059] 
$$H_p T_q F_r O_s \quad (I)$$

[0060] 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、碱土金属或碱金属的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性的,则该络合氟化物可以是盐的形式)。

[0061] 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  $Li_2TiF_6$ 。

[0062] 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,除了出于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,则不大于 (以优选性增加的顺序) 2.0、1.5、1.0、0.80M。

[0063] 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,希望在电解质组成中包括含氟但不含元素 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(特别是在氟与“T”的原子比例为 6 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。

[0064] 还可以在阳极氧化溶液中加入整合剂,尤其是每个分子包含两个或更多个羧酸基团的整合剂,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,以及本领域中已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化配位体,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有害聚合的有机材料。

[0065] 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 中的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的阳极氧化溶液的这类适合的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中的络合氟氧化物的制备,通过引用将该专利的全部内容并入本文。用于组成阳极氧化溶液的这种化合物的浓度(以优选性增加的顺序)优选至少为 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)。独立地,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 浓度的比例(以优选性增加的顺序)优选至少为 0.05 : 1、0.1 : 1 或 1 : 1。一般而言,在本发明的这个实施方案中优选将阳极氧化溶液的 pH 维持在约 2-约 11、更优选 2-8 的范围内,并且在一个实施方案中希望 pH 为 2-6.5。举例来说,可以使用例如氨、胺、或碱金属氢氧化物的碱将阳极氧化溶液的 pH 调节至需要的值。

[0066] 使用脉冲 DC,在 150 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,则希望平均电压(以优选性增加的顺序)低于 150、140、130、125、120、115、110、100、90 伏。沉积所选厚度的涂层需要的时间与阳极氧化浴的浓度和使用的电流量(安培/平方英尺)成反比。作为非限制性的实例,通过使安培/平方英尺数增加至 300-2000 安培/平方英尺,在实施例中所述的浓度下在短至 10-15 秒内就可以为零件涂覆 8 微米厚的金属氧化物层。基于本文中的教导在最少的实验下,本领域的技术人员可以确定在给定的时间段中,最佳的部件涂覆所需的恰当的浓度和电流量。

[0067] 本发明的涂层典型为细晶粒的并且希望至少 1 微米厚,优选的实施方案具有 1-20 微米,优选 2-10 微米,最优选 3-9 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>。

[0068] 可以使用下面的组分制备用于在铝或铝合金基底上形成白色保护涂层的阳极氧化溶液：

[0069] 碱式碳酸锆 0.01 至 1 重量%

[0070] H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 0.1 至 10 重量%

[0071] 水 余量至 100%

[0072] 使用氨、胺或者其它碱调节 pH 至 2-5 的范围。

[0073] 在使用碱式碳酸锆和 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）为至少 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 H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>。

[0074] 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，H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 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。

[0075] 认为碱式碳酸锆和六氟锆酸至少在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 175 伏的脉冲直流来快速阳极氧化含铝制品。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。所述溶液进一步的优点在于形成白色保护涂层，从而如果需要白色的装饰性覆面则不必用涂料涂覆阳极氧化的表面。根据本发明的这个实施方案制备的阳极氧化施用的电沉积涂层典型地具有至少 80 的 L 值、4-8 微米的涂层厚度下高的覆盖力、以及优异的耐酸、碱和腐蚀性。就本发明人所知，至今还没有商业上可实用的阳极氧化技术能够产生具有这种期望的性质组合的涂层。

[0076] 在本发明另一个特别优选的实施方案中，所用的阳极氧化溶液包含水、水溶性或水可分散性的含磷的酸或盐，例如磷的含氧酸或盐，优选包含磷酸根阴离子的酸或盐；以及 H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 和 H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 中至少之一。希望阳极氧化溶液的 pH 是中性到酸性，6.5-1，更优选 6-2，最优选 5-3。

[0077] 意外发现在阳极氧化溶液中含磷的酸和 / 或盐与络合氟化物的组合产生不同类型的阳极氧化施用的电沉积涂层。所沉积的氧化物涂层主要包含在阳极的任何溶解之前存在于阳极氧化溶液中的阴离子的氧化物。即，该方法产生主要由物质的沉积导致的涂层，该物质并非来自于阳极主体，导致被阳极氧化的制品的基底几乎不改变。

[0078] 在这个实施方案中，希望阳极氧化溶液包含用量（以优选性增加的顺序）为至少 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）不超过 10、9.5、9.0、8.5、8.0、7.5、7.0、6.5、6.0、5.5、5.0、4.5、4.0 重量%的所述至少一种络合氟化物，例如 H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 和 / 或 H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>。可以从任何适合的来源供应所述至少一种络合氟化物，例如本领域中公知的各种水溶液。对于 H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>，可商购的溶液典型在 50-60

重量%的浓度范围内；而对于  $H_2ZrF_6$ ，这样的溶液在 20-50 重量%的浓度范围内。

[0079] 可以从任何适合的来源供应磷的含氧盐，例如正磷酸、焦磷酸、三磷酸、偏磷酸、多磷酸及磷酸的其它组合形式，以及亚磷酸和次磷酸，并且可以以部分或者完全中和的形式（例如作为盐，其中（一种或多种）反离子可以是碱金属阳离子、铵或者使磷的含氧盐可溶于水的其它这样的物种）存在于阳极氧化溶液中。倘若有机组分不干扰阳极氧化沉积，还可以使用有机磷酸盐，例如膦酸盐等（例如可从 Rhodia 公司和 Solutia 公司获得的多种膦酸盐）。

[0080] 以酸的形式使用磷的含氧盐是特别优选的。阳极氧化溶液中的磷浓度至少为 0.01M。优选阳极氧化溶液中的磷浓度（以优选性增加的顺序）为至少 0.01M、0.015、0.02、0.03、0.04、0.05、0.07、0.09、0.10、0.12、0.14、0.16。在阳极氧化溶液的 pH 是酸性（ $pH < 7$ ）的实施方案中，磷的浓度可以是 0.2M、0.3M 或者更大，并且优选（至少因为经济性）不大于 1.0、0.9、0.8、0.7、0.6M。在 pH 是中性到碱性的实施方案中，阳极氧化溶液中的磷浓度（以优选性增加的顺序）不大于 0.40、0.30、0.25、0.20M。

[0081] 可以使用下面的组分制备用于在铝或铝合金基底上形成根据本实施方案的保护性陶瓷涂层的优选阳极氧化溶液：

[0082]  $H_2TiF_6$             0.05 至 10 重量%

[0083]  $H_3PO_4$             0.1 至 0.6 重量%

[0084] 水                余量至 100%

[0085] 使用氨、胺或者其他碱调节 pH 至 2-6 的范围。

[0086] 利用上述阳极氧化溶液，使用平均电压不大于 150 伏的脉冲 DC，一般在阳极氧化期间获得持续“等离子体”（发射可见光的放电）的产生。在优选的操作中，平均电压不超过 100 伏。

[0087] 根据涂层厚度和涂层中 Ti 和 Zr 氧化物的相对量，依照本发明制备的涂层的颜色典型在蓝灰色和浅灰色到炭灰色的范围内变化。涂层在 2-10 微米的涂层厚度下表现出高的覆盖力和优异的耐酸、碱和腐蚀性。具有已经根据本发明的方法进行阳极氧化涂覆的电沉积涂层的 400 系列铝合金试验板具有主要包含二氧化钛的 8 微米厚的附着陶瓷层。在盐雾试验之前对该已经涂覆的试验板划至向下露出金属。尽管根据 ASTM B-117-03 进行了 1000 小时的盐雾试验，但是不存在从所述划线扩展的腐蚀。

[0088] 将可商购的裸露铝车轮切成片并且根据本发明的方法对该试样进行阳极氧化涂覆，得到主要包含二氧化钛的 10 微米厚的陶瓷层。不希望受理论限制，较暗的灰色涂层是由于较大的涂层厚度。涂层完全覆盖了铝车轮的表面，包括设计边缘。涂覆的铝车轮部分在盐雾试验之前具有划入涂层中下至露出金属的划线。尽管根据 ASTM B-117-03 进行了 1000 小时的盐雾试验，但是不存在从所述划线扩展的腐蚀并且在设计边缘处不存在腐蚀。“设计边缘”的引用应理解为包括切割边缘以及制品中的肩部或者缺口，其具有或者通过两个平面相交产生的交叉线形成的外角。设计边缘的优异保护是相对于在相似的试验后在设计边缘处表现出腐蚀的转化涂层（包括含铬转化涂层）的改进。

[0089] 在本发明的另一个方面中，申请人惊奇地发现可以在本发明的阳极氧化方法中同时涂覆含钛的基底和含铝的基底。在根据本发明的阳极氧化施用的电沉积涂覆期间使用钛夹具夹持铝试验板，并且根据本发明的方法同时涂覆两种基底，该夹具和该板。尽管基底具

有不同的组成,但是表面上的涂层表现为均匀和单色。基底涂覆了根据本发明方法的阳极氧化施用的电沉积涂层,具有主要包含二氧化钛的 7 微米厚的陶瓷层。该涂层是浅灰色,并且提供了良好的覆盖力。

[0090] 在接受根据本发明的阳极氧化处理之前,含铝的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剂,例如 PARCO Cleaner 305(Henkel 公司, Madison Heights, Michigan, Henkel Surface Technologies 部门的产品) 的稀溶液中可以对制品进行化学脱脂。清洗后,优选用水冲洗制品。如果需要,然后可以用酸性脱氧剂 / 除垢剂 (desmutter), 例如可从 Henkel 公司商购的 SC 592, 或者其它脱氧溶液进行刻蚀后情况,随后在阳极氧化施用电沉积涂覆之前再次冲洗。这种阳极氧化前的处理在该领域中是熟知的。

[0091] 在阳极氧化施用电沉积涂层后,对工件表面上产生的保护陶瓷涂层进行进一步的处理。所述处理可以包括涂覆多种涂层材料,包括但不限于涂料,热喷涂施用的涂层和 / 或包含 PTFE 或硅酮的涂料,以及本领域中公知的其它适合材料。热喷涂施用的涂层和 / 或 PTFE 或硅酮单独或组合都是优选的。适当的热喷涂施用的涂层的组成和厚度与要涂覆的制品的期望用途有关并且在工业中是公知的。作为非限制性的实例,可以通过热喷涂施用的涂层材料包括 1-5 密耳 (mil) 的金属、氧化物、金属陶瓷、硬质金属化合物、某些有机物质和玻璃、以及它们的组合。氧化物是优选的。热喷涂施用的涂层的典型厚度在本领域中是已知的,优选为 50-100 微米,但是可以为 1000 微米或更大。其它涂层材料包括可以在具有或者没有热喷涂施用的涂层的中间层的情况下施用到阳极氧化表面上的 PTFE 或硅酮涂料,并且典型为约 3 至约 30 微米的膜结构(厚度)以便形成不粘层。适合的 PTFE 外涂层在工业中是公知的并且典型包含在水中用表面活性剂、溶剂和其它助剂分散的 PTFE 颗粒。现有技术的涂覆了 PTFE 的含铝制品需要在包含 PTFE 的外涂层之前施用底涂层和中间涂层。底涂层、中间涂层和含 PTFE 的外涂层、以及含硅酮的涂料在本领域中都是公知的并且提供这种适用于本发明的不粘涂层是本领域技术人员所知的。

[0092] 具有本发明的第一保护涂层的制品可以用本领域中公知的 PTFE 涂层体系进行涂覆,但是不需要三步涂覆工艺以附着 PTFE。在具有本发明的氧化锆保护涂层的实施方案中,申请人惊奇地发现可以在不存在任何中间涂层的情况下直接向氧化锆层上施用 PTFE 外涂层。在优选的实施方案中,在不存在底涂层或中间涂层或者它们两者的情况下向氧化锆层施用 PTFE 外涂层。相似地,具有本发明的氧化钛保护涂层的实施方案在不施用中间涂层的情况下,表现出良好的 PTFE 外涂层附着性,因此消除了一个处理步骤及其伴随的成本。在优选的实施方案中,向其上具有底涂层的氧化钛层上施用 PTFE 外涂层并且在不存在中间涂层的情况下,产生不粘涂层。申请人还发现可以直接向本发明的锆和钛涂层施用含硅酮的涂料,具有良好的附着性并且导致不粘涂层。

[0093] 现在将参照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。

## 实施例

[0094] 实施例 1

[0095] 使用下面的组分制备阳极氧化溶液:

[0096]

	每 1000g 中的份数
碱式碳酸锆	5.24
氟锆酸 (20%溶液)	80.24
去离子水	914.5

[0097] 使用氨调节 pH 至 3.9。使用峰值上限电压为 450 伏（近似平均电压 = 75 伏）的脉冲直流，在阳极氧化溶液中对含铝制品进行 120 秒阳极氧化。“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%）。在含铝制品表面上形成 6.3 微米厚的均匀白色涂层。在阳极氧化期间产生周期性至连续的等离子体（恰好为肉眼可见的快速闪光）。使用能量色散谱分析实施例 1 的试验板，并且发现包含主要含锆和氧的涂层。

[0098] 实施例 2

[0099] 在 PARCO Cleaner 305 的稀溶液，碱性清洗剂，和碱性刻蚀清洗剂，Aluminum Etchant 34（两者均可商购自 Henkel 公司）中清洗铝合金制品。然后，该铝合金制品在 SC 592（可从 Henkel 公司商购的铁基酸性脱氧剂）中除垢。

[0100] 然后，使用实施例 1 的阳极氧化溶液涂覆该铝合金制品，通过使用峰值上限电压为 500 伏（近似平均电压 = 130 伏）的脉冲直流，在阳极氧化溶液中进行 3 分钟阳极氧化。“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%）。在铝合金制品的表面上形成 3-6 微米厚的陶瓷涂层。该涂层具有均匀的白色外观。

[0101] 实施例 3

[0102] 对实施例 2 产生的陶瓷涂覆的铝合金制品（所述制品在下文中被称作实施例 3）进行 PTFE 附着性的测试并且与已进行实施例 2 的清洗、刻蚀和除垢阶段，然后如下所述直接涂覆 PTFE 的相似铝合金制品（比较例 1）进行比较。

[0103] 在去离子水中冲洗比较例 1 和实施例 3 并且干燥。按照生产商的指示，喷涂施用以 852-201 命名的商购自 Dupont 的标准含 PTFE 的外涂层。在 725° F 下对比较例 1 和实施例 3 上的 PTFE 涂层进行固化 30 分钟，然后浸入冷水中以便冷却至室温。PTFE 膜厚为 12-15 微米。

[0104] 对该膜画交叉（cross-hatch）线并进行附着性试验，其中将可商购的 898 胶带牢固地附着到每个膜上，然后以与表面成 90° 角撕开。比较例 1 在交叉线区域中的 PTFE 涂层具有 100% 的分层。在附着到实施例 3 的涂覆陶瓷的制品上的 PTFE 涂层中没有观察到附着性丧失。

[0105] 为了评价热 / 冷循环稳定性，将实施例 3 加热至 824° F 持续两个小时，并且立即进行 10 次冷水浸渍。再次对膜画交叉线并且没有观察到 PTFE 涂层的分层。下面的陶瓷涂层没有表现出外观上的视觉变化。

[0106] 实施例 4

[0107] 炊具盘形状的铝合金基底是用于实施例 4 的试验制品。在 PARCO Cleaner 305 的稀溶液，碱性清洗剂，和碱性刻蚀清洗剂如 Aluminum Etchant 34（两者均可商购自 Henkel 公司）中清洗所述制品。然后，该铝合金制品在 SC 592（可从 Henkel 公司商购的铁基酸性



脱氧剂)中除垢。

[0108] 然后,使用由下面的组分制备的阳极氧化溶液来涂覆所述铝合金制品:

[0109]  $H_2TiF_6$  12.0g/L

[0110]  $H_3PO_4$  3.0g/L

[0111] 使用氨调节 pH 至 2.1。使用峰值上限电压为 500 伏(近似平均电压 = 140 伏)的脉冲直流,在阳极氧化溶液中对所述试验制品进行 6 分钟阳极氧化。“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%)。在试验制品的表面上形成了 10 微米厚的均匀蓝灰色涂层。使用能量色散谱分析试验制品并且发现具有主要为钛和氧的涂层,该涂层还具有估计低于 10 重量%的痕量磷。通过在制品中加热 pH 为 2 的柠檬汁(柠檬酸)并且煮沸至干,对实施例 4 的涂覆二氧化钛陶瓷的试验制品进行酸稳定性测试。没有发现氧化物层的改变。

[0112] 实施例 5

[0113] 根据实施例 4 的程序涂覆 400 系列铝合金的铝合金试验板。在盐雾测试之前,在该试验板中划线下至露出金属。尽管进行了根据 ASTM B-117-03 的盐雾测试 1000 小时,但不存在从所述划线扩展的腐蚀。

[0114] 实施例 6

[0115] 铝合金车轮是用于实施例 6 的试验制品。按照实施例 4 的方式处理该基底,不同的是阳极氧化处理如下:

[0116] 使用由下面的组分制备的阳极氧化溶液来涂覆铝合金制品:

[0117]  $H_2TiF_6$  (60%) 20.0g/L

[0118]  $H_3PO_4$  4.0g/L

[0119] 使用氨水调节 pH 至 2.2。在 90° F 下,使用峰值上限电压为 450 伏(近似平均电压 = 130 伏)的脉冲直流,在阳极氧化溶液中对所述制品进行 3 分钟阳极氧化。“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%)。平均电流密度是 40amps/ft<sup>2</sup>。在含铝制品表面上形成了 8 微米厚的均匀涂层。使用定性能量色散谱分析制品并且发现具有主要为钛、氧和痕量磷的涂层。

[0120] 在涂覆的制品上划线下至露出金属并且对制品进行下面的试验:根据 ASTM B-117-03 的盐雾试验 1000 小时。所述试验制品没有显示出沿划线或者沿设计边缘的腐蚀迹象。

[0121] 实施例 7

[0122] 按照实施例 4 的方式处理铝合金试验板。使用钛合金夹具将试验板浸入阳极氧化溶液中。在主要是铝的试验板表面上形成了 7 微米厚的均匀蓝灰色涂层。在主要是钛的夹具表面上形成 7 微米厚的相似蓝灰色涂层。使用定性能量色散谱分析试验板和夹具两者并且发现具有主要为钛、氧和痕量磷的涂层。

[0123] 实施例 8

[0124] 根据实施例 4 的程序处理 6063 铝的铝合金试验板,不同的是阳极氧化处理如下:

[0125] 使用包含亚磷酸代替磷酸的阳极氧化溶液来涂覆铝合金制品:

[0126]  $H_2TiF_6$  (60%) 20.0g/L

[0127]  $H_3PO_3$  (70%) 8.0g/L

[0128] 在该阳极氧化溶液中对铝合金制品进行 2 分钟阳极氧化处理。板 A 受到作为直流的 300-500 伏外加电压。板 B 受到作为脉冲直流的相同峰值电压。在板 A 和板 B 的表面上均形成了 5 微米厚的均匀灰色涂层。

[0129] 实施例 9

[0130] 现在具有二氧化钛陶瓷涂层的实施例 4 的试验制品是实施例 9 的主题。在去离子水中冲洗实施例 9 并且干燥。制品的内部外涂覆有 Dupont Teflon® 底涂层和外涂层涂料（分别以 857-101 和 852-201 获自 Dupont），按照生产商的指示喷涂施用。在 725° F 下固化实施例 9 上的底涂层和外涂层 30 分钟，然后浸入冷水中以便冷却至室温。PTFE 膜厚度为 5-15 微米。

[0131] 比较例 2 是在内和外盘表面上的铝氧化物硬涂覆阳极氧化涂层上方具有不粘密封层的可商购的铝盘。

[0132] 表 1 显示了反复暴露于热水和碱性清洁剂的典型餐具洗涤循环下的结果。

[0133] 表 1

实施例	盘的外部	盘的内部
[0134] 比较例 2	在 6 次洗涤内不粘密封被除去并且硬涂层在表面受到侵蚀-部分发生白色变色	在 6 次洗涤内不粘密封被除去并且硬涂层在表面受到侵蚀-部分覆盖有白色变色
实施例 9-二氧化钛	陶瓷涂层在 18 次洗涤循环后不受影响	Teflon® 涂层在 18 次洗涤循环后不受影响

[0135] 实施例 10

[0136] 对于实施例 10A-D，在 PARCO Cleaner 305 的稀溶液，碱性清洗剂，和碱性刻蚀清洗剂，例如 Aluminum Etchant 34（两者均可商购自 Henkel 公司）中清洗 6063 铝合金板。然后，在 SC 592（可从 Henkel 公司商购的铁基酸性脱氧剂）中对铝合金板进行除垢。

[0137] 然后，使用由下面组分制备的阳极氧化溶液来涂覆实施例 10A-D 的铝合金板：

[0138]  $H_2TiF_6$  (60%) 20.0g/L

[0139]  $H_3PO_4$  (75%) 4.0g/L

[0140] 使用氨水调节 pH 至 2.2。在 90° F 下，使用峰值上限电压为 450 伏（近似平均电压 = 130 伏）的脉冲直流，在阳极氧化溶液中对所述板进行 3 分钟阳极氧化。“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%）。平均电流密度是 40amps/ft<sup>2</sup>。在实施例 10A-D 的含铝板的表面上形成了 7.6 微米厚的均匀涂层。

[0141] 对于比较例 3A-D，在根据标准工业实践的热喷涂涂覆之前，喷砂处理 6063 铝合金板。

[0142] 然后，用表 2 中公开的热喷涂涂层，使用高速含氧-燃料 (HVOF) 热喷涂涂覆实施例 10A-D 和比较例 3A-D 的每块板。然后，对每块板进行根据 ASTM D3359 的附着性测试，其

中将可商购的 898 胶带牢固地附着到每个膜上,然后以与表面成 90° 角撕开。

[0143] 表 2

[0144]

实施例	阳极氧化施用的电沉积层	热喷涂施用的涂层	ASTM D 3359 的测试结果
10A	喷砂处理,无阳极氧化的氧化物层	二氧化钛- 99 重量% TiO <sub>2</sub>	0B 分层 热喷涂施用的涂层 100%损失
比较例 3A	存在阳极氧化施用的电沉积 TiO <sub>2</sub> 层	二氧化钛- 99 重量% TiO <sub>2</sub>	5B 完美 0%损失
10B	喷砂处理,无阳极氧化的氧化物层	氧化铝复合物- 98.5 重量% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 1.0 重量% SiO <sub>2</sub>	0B 70%损失
比较例 3B	存在阳极氧化施用的电沉积 TiO <sub>2</sub> 层	氧化铝复合物- 98.5 重量% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 1.0 重量% SiO <sub>2</sub>	4B 小于 1%损失
10C	喷砂处理,无阳极氧化的氧化物层	氧化锆复合物- 80 重量% ZrO <sub>2</sub> ; 20 重量% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1B 50%损失
比较例 3C	存在阳极氧化施用的电沉积 TiO <sub>2</sub> 层	氧化锆复合物- 80 重量% ZrO <sub>2</sub> ; 20 重量% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4B 小于 1%损失
10D	喷砂处理,无阳极氧化的氧化物层	79 重量% Fe 18 重量% Mo 7.0 重量% C	0B 70%损失
比较例 3D	存在阳极氧化施用的电沉积 TiO <sub>2</sub> 层	79 重量% Fe 18 重量% Mo 7.0 重量% C	5B 完美 0%损失

[0145] 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的权利要求书所限定的本发明的范围。本发明的范围仅受附属权利要求的范围限制。