

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C25D 11/30 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051692.7

[43] 公开日 2009年7月8日

[11] 公开号 CN 101476146A

[22] 申请日 2008.12.29

[21] 申请号 200810051692.7

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 潘利华 台洪波 张树恒 李俊玲

王 岚 金巨广

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公  
司

代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

镁合金微弧氧化黑色陶瓷膜制备方法

[57] 摘要

本发明属于镁合金表面处理技术领域，主要涉及镁合金微弧氧化黑色陶瓷膜制备方法。采用五水硫酸铜金属阳离子  $\text{Cu}^{2+}$  为着色添加剂，用络合剂氨水络合后加入到以硅酸钠为主盐的碱性基础电解液中，设置与电解液相适应的电参数对镁合金进行微弧氧化的同时进行着色，不同的电解液对膜层有不同的着色效果，陶瓷膜的色泽主要是由膜层中的金属氧化物或其盐类与硅酸盐组成的结构所决定的。硅酸钠作为主盐在镁合金表面制备出黑色陶瓷膜。镁合金微弧氧化后得到的黑色陶瓷膜具有很好的耐腐蚀性，硬度，而且还具有颜色均匀、黑度高等特点，具有广阔的应有前景。

1、镁合金微弧氧化黑色陶瓷膜制备方法，其步骤和条件如下：

### I、使用的试剂为：

主成膜剂硅酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ),  
成膜辅助剂为氟化钾 ( $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  
pH 值调节剂氢氧化钾 ( $\text{KOH}$ ),  
络合剂 B: 氨水,  
着色剂 A: 五水硫酸铜,

II、使用的设备为：主要由西安理工大学研制的 MA0120HD-II 型微弧氧化设备；

III、稀土镁合金材料为：SJDM-1 稀土镁合金，主要成分如表 1：

表 1 SJDM-1 稀土镁合金化学成分 (Wt%)

| 合金元素    |         |         |           | 杂质含量 |      |      |      |
|---------|---------|---------|-----------|------|------|------|------|
| Zn      | Zr      | RE      | Mg        | Fe   | Cu   | Ni   | 杂质总量 |
| 0.1-2.5 | 0.2-1.2 | 1.0-4.5 | 91.6-98.5 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.2  |

注：RE 代表稀土元素

### IV、镁合金微弧氧化着色处理液的配制

取蒸馏水倒入容器中，在室温下加入质量/体积浓度如下所示的试剂：硅酸钠 6g/L—12g/L，氟化钾 7g/L—12g/L，氢氧化钾 5g/L—10g/L，得到微弧氧化基础电解液；

溶解着色剂五水硫酸铜，使其浓度为 10ml/L—100 ml/L，加入络合剂 B 氨水，使其浓度为 1g/L—3g/L，放置 10min—30 min 后加入到上述配好的微弧氧化基础电解液中，搅拌混合均匀；

### V、镁合金微弧氧化

#### 1) 表面除油清洗

稀土镁合金用浓度为 50g/L 的氢氧化钠溶液在 60℃ 条件下摇动清洗；或者，表面油污较多，用上述氢氧化钠溶液中在 100℃ 沸煮条件下清洗；

2) 水洗

用 50℃–60℃ 的温水冲洗;

3) 镁合金微弧氧化着色

处理后的稀土镁合金用铝线连接后放入电解槽中作为阳极, 阴极用不锈钢板放在与阳极距离 15cm 处, 并与之正对, 镁合金微弧氧化处理时间为 10 分钟, 正电压曲线为: 0 分钟为 0.4A, 1 分钟为 0.5A, 3 分钟为 0.7A, 5 分钟为 0.8A, 10 分钟为 0.8A; 负电压曲线: 0—10 分钟均为 0.1A; 正频级为 200 Hz, 负频级为 300 Hz, 正能级为 7%, 负能级为 3%, 正级数为 20, 负级数为 2;

4) 封孔

在 100℃ 的沸水中煮 20 min;

5) 干燥

自然风干, 得到镁合金微弧氧化黑色陶瓷膜。

## 镁合金微弧氧化黑色陶瓷膜制备方法

### 技术领域

本发明属于镁合金表面处理技术领域，涉及镁合金微弧氧化(MAO)黑色陶瓷膜制备方法。

### 技术背景

镁是结构材料中最轻的金属，它的比重是铝的 2/3，钢的 1/4。镁合金具有许多优异的性能，铸造镁合金比强度高于铝合金和钢，锻造镁合金比刚度与铝合金和钢相当，其机械加工性能、导电性、导热性能优良，减震性、电磁屏蔽性远优于铝合金。它具有良好的低温性能，超导性和储氢性能，可回收再利用，对环境的污染小。由于镁合金的这些优良性能，被誉为 21 世纪最富于开发和应用潜力的“绿色工程材料”。

然而，镁合金的电极电位极低，当在潮湿的气氛中或与其它高电位金属接触时极易产生腐蚀，因此镁合金作为材料应用时，必须采用可靠的表面防护措施。

微弧氧化 (Microarc Oxidation, 简称 MAO) 又称等离子体氧化或阳极火花沉积。该技术是将铝，镁，钛，铌等轻金属及其合金置于电解液中，在热化学，等离子化学和电化学的共同作用下，在金属表面生成陶瓷氧化膜层。

1932 年，Gunterschules 和 ‘Betz’ 第一次报道了铝合金阳极火

花放电现象，后来研究发现火花放电现象可以在金属表面生成氧化膜。50年代，美国开始在某些兵工厂里研究阳极火花沉积。从70年代开始，美国伊利诺大学和德国卡尔马克思城工业大学等单位用直流或单向脉冲电源开始研究 Al、Ti 等阀金属表面火花放电沉积膜，并命名为阳极火花沉积 (ASD-Anodic Spark Deposition) 和火花放电阳极氧化 (德文缩写 ANOF)。俄罗斯科学院无机化学研究所的研究人员 1977 年独立地发表了一篇论文，开始了此项技术研究。他们采用交流电压模式，使用电压比火花放电阳极氧化高，并称之为微弧氧化。

随着镁合金 MAO 表面处理技术的日趋完善和应用领域的扩大，对镁合金 MAO 表面处理技术提出了装饰性需求，由于膜层颜色单调（灰色），希望 MAO 技术实现色泽多元化。

在镁合金 MAO 着色研究方面，国外没有查到相关文献。

中国关于对镁合金 MAO 膜层着色的研究主要采用阴离子做着色添加剂。如兰州理工大学利用  $\text{KMnO}_4$  与一种络合剂和  $\text{k}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  在镁合金表面 MAO 着色（陈同环. 金属型 AZ91D 镁合金 MAO 着色膜制备与性能的研究. 兰州理工大学硕士学位论文）和（范松岩. 镁合金 MAO 电解液配方及膜层着色研究. 兰州理工大学硕士学位论文）。阎峰云采用  $\text{k}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  做为着色盐在镁合金表面形成绿色的陶瓷膜（阎峰云，范松岩，张文群，张玉海. [J] 《材料保护》· 镁合金微弧氧化绿色陶瓷膜的制备，2008（07）），西安理工大学利用钒酸盐与其它物质的不同配比得到棕色和绿色系列的陶瓷膜（王卫锋，蒋百灵，李均明，时惠英. [J] 《新技术新工艺》· 材料与表面处理技术，2006（3））。

## 发明内容:

本发明以“与阴离子相比较而言，金属阳离子色彩丰富”的思路为出发点，基于不同的电解液配方对膜层有不同的着色效果，膜层的色泽主要是由膜层中所形成的金属氧化物或其盐类与硅酸盐的结构所决定的考虑。本发明采用金属阳离子  $A^{2+}$  为主要着色剂，首先用络合剂 B 将其与  $A^{2+}$  络合生成络离子  $[AB_2]^{2+}$ ，加入到以硅酸钠为主盐的基础电解液中，对镁合金进行 MAO 的同时进行着色，在保证镁合金耐蚀、耐磨的同时又可以获得黑色陶瓷膜，满足某些特殊领域需求，拓展了其应用领域。

颜色的评定依据 GB/T 14952.3-94，以 RGB 常用颜色表中 RGB 值作为参照色标，当 RGB 值都为 0 时为纯黑色，采用目视观察法。

下面介绍镁合金微弧氧化黑色陶瓷膜制备方法的步骤和条件:

### I、使用的试剂为:

主成膜剂硅酸钠 ( $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ),  
成膜辅助剂为氟化钾 ( $KF \cdot 2H_2O$ ),  
pH 值调节剂氢氧化钾 (KOH),  
络合剂 B: 浓氨水,  
着色剂 A: 五水硫酸铜,

II、使用的设备为: 主要由西安理工大学研制的 MAO120HD-II 型微弧氧化设备;

III、稀土镁合金材料为: SJDM-1 稀土镁合金, 主要成分如表 1:

表 1 SJDM-1 稀土镁合金化学成分 (Wt%)

| 合金元素 |    |    |    | 杂质含量 |    |    |    |
|------|----|----|----|------|----|----|----|
| Zn   | Zr | RE | Mg | Fe   | Cu | Ni | 杂质 |
|      |    |    |    |      |    |    |    |

|         |         |         |           |      |      |      |     |
|---------|---------|---------|-----------|------|------|------|-----|
|         |         |         |           |      |      |      | 总量  |
| 0.1-2.5 | 0.2-1.2 | 1.0-4.5 | 91.6-98.5 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.2 |

注：RE 代表稀土元素。

#### IV、镁合金微弧氧化着色处理液的配制

取蒸馏水倒入容器中，在室温下加入质量/体积浓度如下所示的试剂：硅酸钠 6g/L—12g/L，氟化钾 7g/L—12g/L，氢氧化钾 5g/L—10g/L，得到微弧氧化基础电解液；

溶解着色剂 A，使其浓度为 10ml/L—100 ml/L，加入络合剂 B，使其浓度为 1g/L—3g/L，放置 10min—30 min 后加入到上述配好的微弧氧化基础电解液中，搅拌混合均匀；

#### V、镁合金微弧氧化

##### 1) 表面除油清洗

稀土镁合金用浓度为 50g/L 的氢氧化钠溶液在 60℃条件下摇动清洗；或者，表面油污较多，用上述氢氧化钠溶液中在 100℃沸煮条件下清洗；

##### 2) 水洗

用 50℃-60℃的温水冲洗；

##### 3) 镁合金微弧氧化着色

处理后的稀土镁合金用铝线连接后放入电解槽中作为阳极，阴极用不锈钢板放在与阳极距离 15cm 处，并与之正对，镁合金微弧氧化处理时间为 10 分钟，正电压曲线为：0 分钟为 0.4A，1 分钟为 0.5A，3 分钟为 0.7A，5 分钟为 0.8A，10 分钟为 0.8A；负电压曲线：0—10 分钟均为 0.1A；正频级为 200 Hz，负频级为 300 Hz，正能级为 7%，负能级为 3%，正级数为 20，负级数为 2。

##### 4) 封孔

在 100℃的沸水中煮 20 min；

##### 5) 干燥

自然风干，得到镁合金微弧氧化黑色陶瓷膜。

**有益效果：**采用五水硫酸铜金属阳离子  $\text{Cu}^{2+}$  为着色添加剂，硅酸钠作为主盐在镁合金表面制备出黑色陶瓷膜。镁合金微弧氧化 (MAO) 后得到的黑色陶瓷膜具有很好的耐蚀性，硬度，而且还具有颜色均匀、

黑度高等特点，具有广阔的应有前景。

## 具体实施方式

### 实施例1

#### I、使用的试剂为：

主成膜剂为硅酸钠，化学式为： $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，

成膜辅助剂为氟化钾，化学式为： $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，

pH 值调节剂为氢氧化钾，化学式为： $\text{KOH}$ ，

络合剂 B：氨水，

着色剂 A：五水硫酸铜，

#### II、使用的设备为：

西安理工大学研制的 MA0120HD-II 型微弧氧化装置。其装置主要由电源及控制系统，氧化槽，搅拌系统，冷却系统 4 大部分组成。

稀土镁合金材料为：SJDM-1 稀土镁合金；主要成分(W%)如表 1。

表 1 SJDM-1 稀土镁合金化学成分 (Wt %)

| 合金元素    |         |         |           | 杂质含量 |      |      |      |
|---------|---------|---------|-----------|------|------|------|------|
| Zn      | Zr      | RE      | Mg        | Fe   | Cu   | Ni   | 杂质总量 |
| 0.1-2.5 | 0.2-1.2 | 1.0-4.5 | 91.6-98.5 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.2  |

#### III、MAO 着色处理液的配制

先取蒸馏水倒入容器中，加入试剂的顺序及浓度范围是：硅酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 为 6g/L，氟化钾 ( $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 为 8g/L，氢氧化钾 ( $\text{KOH}$ ) 为 9g/L，添加后搅拌至试剂完全溶解；溶解着色剂 A 使其浓度为 2g/L，加入络合剂 B 使其浓度为 40ml/L，放置 10min—30 min 后加入到上述配好的溶液中，继续搅拌至混合均匀。

#### IV、MAO 工艺的实施

##### 1) 稀土镁合金表面除油清洗

用浓度为 50g/L 的氢氧化钠溶液在 60℃ 保温 15min 条件下轻微摇动试样清洗；若表面油污较多，可在 100℃ 上述氢氧化钠溶液中煮沸 20min 条件下清洗；



## 2) 水洗

再用 50℃–60℃ 的温水清洗镁合金表面；

## 3) MAO 着色

经处理后的 SJDM-1 稀土镁合金用铝线连接后放入电解槽中作为阳极，不锈钢板做阴极，与阳极相距 15cm。启动电源，首先设定电参数，MAO 处理时间 10 分钟，正电压曲线为：0 分钟 0.4A，1 分钟 0.5A，3 分钟 0.7A，5 分钟 0.8A，10 分钟 0.8A，负电压曲线：0—10 分钟均为 0.1A。正频级：200 Hz，负频级：300 Hz，正能级：7%，负能级：3%，正级数：20，负级数：2。设置完毕后开启冷却系统和系统开关进行 MAO 处理。

## 4) 封孔

将 MAO 着色后的镁合金，在 100℃ 的自来水煮 20 min；

## 5) 干燥

将封孔后的 MAO 着色后的 SJDM-1 稀土镁合金自然风干，得到黑色稀土镁合金微弧氧化陶瓷膜。其 RGB 值约为 (0~50; 0~50; 0~50)。

## 实施例2

I、使用的试剂同**实施例1**。

II、使用的设备如**实施例1**。

稀土镁合金材料如**实施例1**。

### III、MAO 着色处理液的配制

先取蒸馏水倒入设备中，在室温下加入试剂，加入试剂的顺序及浓度范围是：硅酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 为 7g/L，氟化钾 ( $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 为 7g/L，氢氧化钾 (KOH) 为 8g/L，在添加过程中不断搅拌，待一种试剂完全溶解后再加另一种试剂，添加完毕后，搅拌至试剂完全溶解；将 2.2g 着色剂 A 用水溶解后，加入络合剂 B 使其浓度为 45ml/L，放置 10min—30 min 后加入到上述配好的溶液中，继续搅拌至混合均匀。

### IV、MAO 工艺的实施

#### 1) 稀土镁合金表面除油清洗

用浓度为 50g/L 的氢氧化钠溶液在 60℃ 保温 15min 条件下轻微摇动试样清洗；若表面油污较多，可在 100℃ 上述氢氧化钠溶液中煮沸 20min 条件下清洗；

## 2) 水洗

再用 50℃–60℃的温水清洗镁合金表面；

## 3) MAO 着色

经处理后的 SJDM-1 稀土镁合金用铝线连接后放入电解槽中作为阳极，不锈钢板做阴极，与阳极距离为 15cm。启动电源，首先设定电参数，MAO 处理时间为 10 分钟，正电压曲线为：0 分钟 0.4A，1 分钟 0.5A，3 分钟 0.7A,5 分钟 0.8A,10 分钟 0.8A,负电压曲线：0—10 分钟均为 0.1A.正频级：200 Hz，负频级：300 Hz，正能级：7%，负能级：3%，正级数：20，负级数：2。设置完毕后开启冷却系统和系统开关进行 MAO 处理。

## 4) 封孔

将 MAO 着色后的镁合金，在 80℃的自来水煮 20 min；

## 5) 干燥

将封孔后的 MAO 着色后的 SJDM-1 稀土镁合金自然风干或晾干，得到纯黑色稀土镁合金 MAO 陶瓷膜。其 RGB 值约为 (0~50; 0~50; 0~50)。

## 实施例3

I、使用的试剂同**实施例1**。

II、使用的设备如**实施例1**。

稀土镁合金材料如**实施例1**。

### III、MAO 着色处理液的配制

先取部分蒸馏水倒入设备中，在室温下加入试剂，加入试剂的顺序及浓度范围是：硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )为 8g/L，氟化钾( $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )为 7g/L，氢氧化钾 (KOH) 为 7g/L,在添加过程中不断搅拌，待一种试剂完全溶解后再加另一种试剂，添加完毕后，搅拌至试剂完全溶解；溶解着色剂 A 使其浓度为 2.6g/l，加入 B 使其浓度为 50ml/L，放置 10min—30min 后加入到上述配好的溶液中，继续搅拌至混合均匀。

### IV、MAO 工艺的实施

#### 1) 稀土镁合金表面除油清洗

用浓度为 50g/L 的氢氧化钠溶液在 60℃保温 15min 条件下轻微摇动试样清洗；若表面油污较多，可在 100℃上述氢氧化钠溶液中煮沸 20min 条件下清洗；

## 2) 水洗

再用 50℃–60℃的温水清洗镁合金表面；

## 3) MAO 着色

经处理后的 SJDM-1 稀土镁合金用铝线连接后放入电解槽中作为阳极，不锈钢板做阴极。启动电源，首先设定电参数：MAO 处理时间为 10 分钟，正电压曲线为：0 分钟 0.4A，1 分钟 0.5A，3 分钟 0.7A，5 分钟 0.8A，10 分钟 0.8A，负电压曲线：0—9 分钟均为 0.1A。正频级：200 Hz，负频级：300 Hz，正能级：7%，负能级：3%，正级数：20，负级数：2。设置完毕后开启冷却系统和系统开关进行实验。

## 4) 封孔

将微弧氧化着色后的镁合金，在 80℃的自来水煮 20 min；

## 5) 干燥

将封孔后的微弧氧化着色后的 SJDM-1 稀土镁合金自然风干或晾干，得到纯黑色稀土镁合金微弧氧化陶瓷膜。其 RGB 值约为 (0~50; 0~50; 0~50)。

## 实施例 4

I、使用的试剂同**实施例 1**。

II、使用的设备如**实施例 1**。

稀土镁合金材料如**实施例 1**。

### III、MAO 着色处理液的配制

先取蒸馏水倒入设备中，加入试剂。其顺序及浓度范围是：硅酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 为 9g/L，氟化钾 ( $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 为 8g/L，氢氧化钾 (KOH) 为 7g/L，添加完毕，搅拌至试剂完全溶解；溶解着色剂 A 使其浓度为 2.8g/L，加入络合剂 B 使其浓度为 55ml/L，放置 10min—30 min 后加入到上述配好的溶液中，继续搅拌至混合均匀。

### IV、MAO 工艺的实施

#### 1) 稀土镁合金表面除油清洗

用浓度为 50g/L 的氢氧化钠溶液在 60℃保温 15min 条件下轻微摇动试样清洗；若表面油污较多，可在 100℃上述氢氧化钠溶液中煮沸 20min 条件下清洗；

#### 2) 水洗

再用 50℃–60℃的温水清洗镁合金表面；

#### 3) MAO 着色

经处理后的 SJDM-1 稀土镁合金用铝线连接后放入电解槽中作为阳极，不锈钢板做阴极。启动电源，首先设定电参数，微弧氧化处理时间 10 分钟，正电压曲线为：0 分钟 0.4A，1 分钟 0.5A，3 分钟 0.7A,5 分钟 0.8A,10 分钟 0.8,负电压曲线：0—10 分钟均为 0.1A.正频级：200 Hz，负频级：300 Hz，正能级：7%，负能级：3%，正级数：20，负级数：2。设置完毕后开启冷却系统和系统开关进行 MAO 处理。

#### 4) 封孔

将 MAO 着色后的镁合金，在 80℃的自来水煮 20 min；

#### 5) 干燥

将封孔后的 MAO 着色后的 SJDM-1 稀土镁合金自然风干，得到纯黑色稀土镁合金 MAO 陶瓷膜，其 RGB 值约为 (0~50; 0~50; 0~50)。

### 实施例 5

I、使用的试剂同**实施例 1**。

II、使用的设备如**实施例 1**。

稀土镁合金材料如**实施例 1**。

#### III、MAO 着色处理液的配制

先取蒸馏水倒入容器中，室温下加入试剂的顺序及浓度范围是：硅酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 为 10g/L，氟化钾 ( $\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 为 7g/L，氢氧化钾 (KOH) 为 6g/L,添加完毕后，搅拌至试剂完全溶解；溶解着色剂 A 使其浓度为 3g/L，加入络合剂 B 使其浓度为 60ml/L，放置 10min—30 min 后加入到上述配好的溶液中，继续搅拌至混合均匀。

#### IV、MAO 工艺的实施

##### 1) 稀土镁合金表面除油清洗

用浓度为 50g/L 的氢氧化钠溶液在 60℃保温 15min 条件下轻微摇动试样清洗；若表面油污较多，可在 100℃上述氢氧化钠溶液中煮沸 20min 条件下清洗；

##### 2) 水洗

用 50℃-60℃的温水清洗镁合金表面；

##### 3) MAO 着色

经处理后的 SJDM-1 稀土镁合金用铝线连接后放入电解槽中作为阳极，不锈钢板做阴极。启动电源，首先设定电参数，微弧氧化处理时间 10 分钟，正电压曲线为：0 分钟 0.4A，1 分钟 0.5A，3 分钟 0.7A,5 分钟 0.8A,9 分钟 0.8A,负电压曲线：0—10 分钟均为 0.1A。正

频级：200 Hz，负频级：300 Hz，正能级：7%，负能级：3%，正级数：20，负级数：2。设置完毕后开启冷却系统和系统开关进行实验。

4) 封孔

将 MAO 着色后的镁合金，在 80℃ 的自来水煮 20 min；

5) 干燥

将封孔后的 MAO 着色后的 SJDM-1 稀土镁合金自然风干，得到纯黑色稀土镁合金 MAO 陶瓷膜。其 RGB 值约为 (0~50; 0~50; 0~50)。