

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101698957 A

(43) 申请公布日 2010. 04. 28

(21) 申请号 200910217780. 4

(22) 申请日 2009. 10. 29

(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 李俊玲 常江 常宇
张伯杰 张小勤

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.
C25D 11/30 (2006. 01)

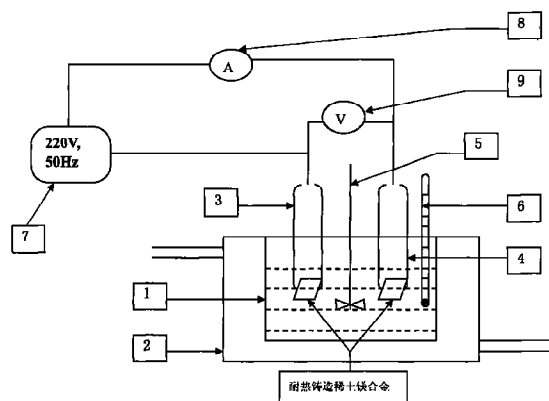
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种耐热铸造稀土镁合金的微弧氧化处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种耐热铸造稀土镁合金的微弧氧化处理方法。所用设备简单, 成本低廉, 无尖端放电现象。采用本发明的方法处理的耐热铸造稀土镁合金, 耐蚀性优良, 以 QB/T 3826-1999 轻工产品金属镀层和化学处理层的耐腐蚀试验方法的中性盐雾实验 (NSS) 法检测, 在质量百分比为 5% 氯化钠溶液, 温度恒定在 35℃ ± 1℃ 的中性耐盐雾试验条件下, 以 GB/T 6461-2002 金属基体上金属和其它无机覆盖层标准, 经腐蚀检验后的试样和试件的评级方法评定为九级。耐蚀性 > 96 小时。



1. 一种耐热铸造稀土镁合金的微弧氧化处理方法,其特征在于,步骤和条件如下:

(1) 耐热铸造稀土镁合金的组成成分及重量百分比,如专利申请号为 200610131696.7 的中国专利所述:6-8% Gd,1-5% R,0.3-0.6% Zr,杂质元素 Ni、Cu、Fe、Si 和 Al 的总量不大于 0.05%,其余为 Mg;

耐热铸造稀土镁合金的组成通式为: $Mg-(6-8\%)Gd-(1-5\%)R-(0.3-0.6\%)Zr$,其中,R 代表 Nd、Sm、MY、Dy、Ho 或 Er;该合金中的稀土 RE 总量范围控制在 7% -13%;

(2) 采用的交流微弧氧化装置由电解槽(1)、冷却槽(2)、第一镁夹(3)和第二镁夹(4)、机械搅拌器(5)、温度计(6)、交流调压器(7)、电流表(8)和电压表(9)组成;其中电解槽(1)用来盛装电解液;冷却槽(2)为一个大的循环水水浴装置,保证电解液温度 25-45°C;第一镁夹(3)和第二镁夹(4)用镁合金制造,保证镁夹与工件紧接触可避免尖端放电现象;机械搅拌器(5)转速为 200-300 转,对电解液散发热量并保持电解液温度,保证陶瓷层的均匀致密性;交流调压器(7)输入端是 220V,50Hz,输出端是 250V,50Hz,调节电压为 100-150V;电流表(8)串联在电路内;电压表(9)与第一镁夹(3)和第二镁夹(4)并联于电路内,温度计(6)置于槽液内部用于监测槽液温度;

(3) 采用的化学试剂如下:

A 成膜剂:硅酸钠、铝酸钠或磷酸钠的一种或两种组成;

B 辅助剂:氟化钠;

C 添加剂:甘油;

D pH 值调节剂:氢氧化钾;

E 除油剂:氢氧化钠;

所用的化学试剂均为分析纯,所用的水为蒸馏水;

(4) 配制电解液

把成膜剂、辅助剂、添加剂和 pH 值调节剂分别用蒸馏水溶解后加入到电解槽内;其中,成膜剂使用硅酸钠或磷酸钠时的浓度为 5-8g/L;当成膜剂使用铝酸钠时浓度为 6-10g/L;当使用硅酸钠与磷酸钠混合成膜剂,或硅酸钠与铝酸钠混合成膜剂,或磷酸钠与铝酸钠混合成膜剂时,混合成膜剂中两种成分的浓度均分别为 5-8g/L 和 1-4g/L;辅助剂氟化钠浓度为 4-8g/L,添加剂甘油浓度为 10-20mL/L,pH 值调节剂氢氧化钾浓度为 4-8g/L;

(5) 耐热铸造稀土镁合金前处理

配制浓度为 100g/L 的氢氧化钠除油剂溶液,将耐热铸造稀土镁合金放入此溶液内,在 60-70°C 保温 15-20 分钟后,将其用清水冲洗,再用蒸馏水冲洗;或者,如果样件表面油污较多,要在 90-100°C 氢氧化钠溶液中煮沸 10-20 分钟,然后用清水冲洗,再蒸馏水冲洗,备用;

(6) 耐热铸造稀土镁合金微弧氧化处理

将耐热铸造稀土镁合金放入电解槽的电解液中,调至起弧电压为 180-200V,待试样表面产生火花后,随着试样表面陶瓷膜的形成,电流值会由大到小变化直至电流值稳定,待电流值稳定至少 3 秒钟后,升高电压使电流以平均 0.1-0.3A/s 速度逐渐上升,当电流密度达到 1-3A/dm² 时,电流值保持 5-13 分钟,得到微弧氧化处理后的耐热铸造稀土镁合金;

(7) 微弧氧化后处理

经微弧氧化处理后的耐热铸造稀土镁合金,用清水冲洗,在大于 90°C 蒸馏水中煮 20 分钟,取出后干燥。

一种耐热铸造稀土镁合金的微弧氧化处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐热铸造稀土镁合金的微弧氧化处理方法。

背景技术

[0002] 微弧氧化 (MAO) 是通过脉冲电参数和电解液的匹配调整, 在镁合金表面形成火花放电, 通过热化学、电化学、等离子体化学的共同作用, 在镁合金表面原位生成一层陶瓷膜的表面处理技术。

[0003] 自美国 AHC 公司首次推出 MAGOXID-COAT MAO 处理镁合金工艺后, 美国、德国、俄罗斯等国家在此技术上都取得了一定成果, 设备已由直流电源变为单向脉冲电源、交流电源、不对称交流电源, 现在已改为脉冲交流电源 (微弧氧化技术国内外研究进展, 材料保护, The Progress of Microarc Oxidation Technology in home and abroad, Materials Protection, 2005, 38(6), 37) 电解液成分也由单一体系向复合体系转化。西安理工大学、北京师范大学低能核物理研究所、哈尔滨工业大学等研究单位也相继研制出 MAO 专用设备, 电解液成分也呈多样化。(镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的研究, 中国腐蚀与防护学报, THE STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE OF THE CERAMIC COATINGS FORMED BY MICRO-ARC OXIDATION ON THE Mg-BASE ALLOY, Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2002, 22(5), 300-303) 而变形稀土镁合金 MB8 的成分与耐热铸造稀土镁合金的组成不同, 从而导致 MAO 配方和工艺也不同。

[0004] 上述国内外微弧氧化处理镁合金的设备大多采用脉冲交流电源, 耗能大, 操作复杂, 电参数设置繁冗, 成本高。北京科技大学刘元刚等人采用对称交流脉冲电源双极微弧电沉积装置对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化 (AZ91D 铸造镁合金交流脉冲双极微弧电沉积陶瓷膜, 北京科技大学学报, 2004, 26(1), 73-77。Microarc Electrodeposition of Ceramic Coatings on Double Electrodes of AZ91D Magnesium Alloy by AC Pulse Method, Journal of University of Science and Technology Beijing, 2004, 26(1), 73-77。)[4], 开创了固定频率、双极皆可挂件形成氧化陶瓷层的微弧氧化处理技术先河。且用此装置处理耐热铸造稀土镁合金未见报道。

发明内容

[0005] 为了解决已有技术的问题, 本发明提供了一种耐热铸造稀土镁合金的微弧氧化处理方法。该方法在耐热铸造稀土镁合金表面生成一层陶瓷膜, 从而使耐热铸造稀土镁合金达到耐蚀目的。

[0006] 耐热铸造稀土镁合金的组成成分及重量百分比, 如专利申请号为 200610131696.7 的中国专利所述: 6-8% Gd, 1-5% R, 0.3-0.6% Zr, 杂质元素 Ni、Cu、Fe、Si 和 Al 的总量不大于 0.05%, 其余为 Mg; 耐热铸造稀土镁合金的组成通式为: Mg-(6-8%)Gd-(1-5%)R-(0.3-0.6%)Zr, 其中, R 代表 Nd、Sm、MY、Dy、Ho 或 Er; 该合金中的稀土 RE 总量范围控制在 7% -13% ;

[0007] 所述的耐热铸造稀土镁合金的制备方法如下：

[0008] 向熔炼炉内的加料顺序为：金属 Mg、Mg-Gd 中间合金、Mg-Nd 或 Mg-sm 或 Mg-MY 或 Mg-Dy 或 Mg-Ho 或 Mg-Er 中间合金、Mg-Zr 中间合金。该熔炼炉的坩锅为石墨坩锅。保护剂为氯化物熔盐，优选碱金属氯化物二元或三元混合盐，更为优选的是含有重量比为 2% NaF 添加剂的 NaC-KCl 的混合熔盐体系。从加入第二种原料 Mg-Gd 中间合金开始搅拌直至所有原料加完，每次搅拌时间 t_s 为 2 ~ 10min。合金浇注前应该静置，静置时间 t_p 为 10 ~ 30min，浇注金属模具预热温度 T_w 为 200 ~ 250℃，浇注温度 T_p 为 670 ~ 730℃。合金液经扒渣后浇注预热的金属模具中。然后将得到的合金进行热处理，热处理分为固溶和人工时效处理两部分。固溶处理条件为：在 530℃ 保温 8 ~ 12h，固溶处理后的样品在 T_{wg} 范围为 45 ~ 85℃ 的水中水淬；人工时效处理条件为：时效温度 T_{at} 为 200 ~ 250℃，时效时间 T_{at} 为 40 ~ 100h，得到耐热稀土镁合金。

[0009] 一种耐热铸造稀土镁合金的微弧氧化处理方法如下：

[0010] 如图 1 所示，本发明采用的交流 MAO 装置由电解槽 1、冷却槽 2、第一镁夹 3 和第二镁夹 4、机械搅拌器 5、温度计 6、交流调压器 7、电流表 8 和电压表 9 组成；其中电解槽 1 用来盛装电解液；冷却槽 2 为一个大的循环水水浴装置，保证电解液温度 25-45℃；第一镁夹 3 和第二镁夹 4 用镁合金制造，保证镁夹与工件紧接触可避免尖端放电现象；机械搅拌器 5 转速为 200-300 转，对电解液散发热量并保持电解液温度，保证陶瓷层的均匀致密性；交流调压器 7 输入端是 220V, 50Hz，输出端是 250V, 50Hz，调节电压为 100-150V；电流表 8 串联在电路内；电压表 9 与第一镁夹 3 和第二镁夹 4 并联于电路内，温度计 6 置于槽液内部用于监测槽液温度；

[0011] 本发明采用的化学试剂如下：

[0012] A 成膜剂：硅酸钠、铝酸钠或磷酸钠的一种或两种组成；

[0013] B 辅助剂：氟化钠；

[0014] C 添加剂：甘油；

[0015] D pH 值调节剂：氢氧化钾；

[0016] E 除油剂：氢氧化钠；

[0017] 所用的化学试剂均为分析纯，所用的水为蒸馏水；

[0018] (1) 配制电解液

[0019] 把成膜剂、辅助剂、添加剂和 pH 值调节剂分别用蒸馏水溶解后加入到电解槽内；其中，成膜剂使用硅酸钠或磷酸钠时的浓度为 5-8g/L；当成膜剂使用铝酸钠时浓度为 6-10g/L；当使用硅酸钠与磷酸钠混合成膜剂，或硅酸钠与铝酸钠混合成膜剂，或磷酸钠与铝酸钠混合成膜剂时，混合成膜剂中两种成分的浓度均分别为 5-8g/L 和 1-4g/L；辅助剂氟化钠浓度为 4-8g/L，添加剂甘油浓度为 10-20mL/L，pH 值调节剂氢氧化钾浓度为 4-8g/L；

[0020] (2) 耐热铸造稀土镁合金前处理

[0021] 配制浓度为 100g/L 的氢氧化钠除油剂溶液，将耐热铸造稀土镁合金放入此溶液内，在 60-70℃ 保温 15-20 分钟后，将其用清水冲洗，再用蒸馏水冲洗；或者，如果样件表面油污较多，要在 90-100℃ 氢氧化钠溶液中煮沸 10-20 分钟，然后用清水冲洗，再蒸馏水冲洗，备用；

[0022] (3) 耐热铸造稀土镁合金 MAO 处理

[0023] 将耐热铸造稀土镁合金放入电解槽的电解液中,调至起弧电压为 180-200V,待试样表面产生火花后,随着试样表面陶瓷膜的形成,电流值会由大到小变化直至电流值稳定,待电流值稳定至少 3 秒钟后,升高电压使电流以平均 0.1-0.3A/s 速度逐渐上升,当电流密度达到 1-3A/dm² 时,电流值保持 5-13 分钟,得到 MAO 处理后的耐热铸造稀土镁合金;

[0024] (4)MAO 后处理

[0025] 经 MAO 处理后的耐热铸造稀土镁合金,用清水冲洗,在大于 90℃ 蒸馏水中煮 20 分钟,取出后干燥。

[0026] 所述的成膜剂 A 的作用是使稀土镁合金表面火花放电后熔融态的镁离子与上述成膜剂相互作用,形成陶瓷致密层和疏松层,对腐蚀稀土镁合金的介质起到阻挡作用。辅助剂 B 可辅助成膜剂在合金表面形成一层钝化膜-氟化镁,能进一步阻挡腐蚀介质的侵入,此膜均匀致密,对镁合金的耐蚀性起到重要作用。添加剂 C 主要作用是减少尖端放电,但加入量也不能过多,因易降低电解液电导率,使起弧电压升高,火花放电受到抑制,同时也会轻微减小陶瓷层厚度。pH 值调节剂 D 主要用来调节电解液 pH 值,一般 pH 值大于 12 才可在镁合金表面形成陶瓷膜;此外氢氧化钾还可提高电导率,降低起弧电压。

[0027] 有益效果:本发明的方法所用设备简单,成本低廉,无尖端放电现象。采用本发明的方法处理的耐热铸造稀土镁合金,耐蚀性优良,以 QB/T 3826-1999 轻工产品金属镀层和化学处理层的耐腐蚀试验方法的中性盐雾实验(NSS)法检测,在质量百分比为 5% 氯化钠溶液,温度恒定在 35℃ ± 1℃ 的中性耐盐雾试验条件下,经腐蚀检验后的试样和试件的评级方法以 GB/T 6461-2002 金属基体上金属和其它无机覆盖层标准评定为九级,耐蚀性 > 96 小时。

附图说明

[0028] 图 1 为镁合金微弧氧化处理装置构成示意图。

具体实施方式

[0029] 实施例 1

[0030] (1) 配制电解液

[0031] 将硅酸钠用蒸馏水溶解,而后倒入电解槽内,使其浓度为 5g/L;辅助剂、添加剂和 pH 值调节剂也需用蒸馏水溶解后倒入电解槽内,氟化钠浓度为 8g/L,甘油浓度为 10mL/L,氢氧化钾浓度为 8g/L。

[0032] (2) 耐热铸造稀土镁合金前处理

[0033] 使用的合金试样尺寸为:25mm × 17mm × 8mm,试样经 300[#] 和 600[#] 水磨砂纸打磨去毛刺;

[0034] 配制浓度为 100g/L 的氢氧化钠除油剂溶液。将试样放入此溶液内,60℃ 浸泡 20 分钟后取出,用清水冲洗,再用蒸馏水冲洗;或者,当试样表面油污较多,需在 90℃ 氢氧化钠溶液中煮沸 20 分钟,然后再用清水冲洗,蒸馏水冲洗。

[0035] (3) 镁合金样件 MAO 处理

[0036] 将前处理后的耐热铸造稀土镁合金放入电解槽的电解液中,用调压器调至电压 190V,待所述的耐热铸造稀土镁合金表面产生火花放电后,随着其表面陶瓷膜的形成,随着

耐热铸造稀土镁合金试样表面陶瓷膜的形成,电流值逐渐下降到 0.2 安培范围内,让电流值保持在此范围不变,停留 3 秒钟,升高电压使电流以平均 0.1A/s 速度逐渐上升,当电流密度达到 2.5A/dm² 时,电流值保持在此范围不变,反应 8 分钟,得到微弧氧化后的试样。

[0037] (4) 耐热铸造稀土镁合金后处理

[0038] 把经 MAO 处理后的试件用清水冲洗净后在 80℃ 以上蒸馏水中沸煮 20 分钟,干燥。

[0039] 实施例 2

[0040] (1) 配制电解液

[0041] 将铝酸钠用蒸馏水溶解倒入电解槽内,使其浓度为 8g/L;然后使氟化钠浓度为 4g/L,甘油浓度为 10mL/L,氢氧化钾浓度为 6g/L 用蒸馏水溶解后倒入电解槽内,搅拌均匀。

[0042] (2) 镁合金样件前处理按实施例 1 中 (2) 进行。

[0043] (3) 样件 MAO 处理

[0044] 在电解液放入待处理试样,用调压器先快速调至起弧电压 200V,待试样表面产生火花放电后,随着试样表面陶瓷膜的形成,电流值逐渐下降到 0.4 安培范围内,让电流值保持在此范围不变,停留 3 秒钟后,升高电压使电流以平均 0.2A/s 速度逐渐上升,当电流密度达到 2A/dm² 时,电流值保持在此范围不变,反应 8 分钟,得到微弧氧化后的镁合金样品。

[0045] (4) 镁合金样件后处理实施例 1 中 (4) 进行。

[0046] 实施例 3

[0047] (1) 配制电解液

[0048] 将磷酸钠用蒸馏水溶解后倒入电解槽内,使其浓度为 6.5g/L;用蒸馏水溶解氟化钠浓度为 4g/L,甘油浓度为 10mL/L,氢氧化钾浓度为 4g/L 后倒入电解槽内,搅拌均匀,备用。

[0049] (2) 镁合金样件前处理

[0050] 按实施例 1 中 (2) 进行。

[0051] (3) MAO 处理

[0052] 在电解液 (1) 中放入待处理的样件,用调压器先快速调至起弧电压 200V,待试样表面产生火花放电后,随着试样表面陶瓷膜的形成,电流值逐渐下降到 0.5 安培范围内,让电流值保持在此范围不变,停留 3 秒钟后,升高电压使电流以平均 0.3A/s 速度逐渐上升,当电流密度达到 3A/dm² 时持续 13 分钟,得到 MAO 后的试样。

[0053] (4) 样件后处理

[0054] 镁合金样件后处理实施例 1 中 (4) 进行。

[0055] 实施例 4

[0056] (1) 配制电解液

[0057] 将硅酸钠与磷酸钠混合成膜剂用蒸馏水分别溶解稀释成浓度为 6.5g/L 和 2.5g/L 后倒入电解槽内,将辅助剂、添加剂和 pH 值调节剂用蒸馏水溶解,使氟化钠浓度为 8g/L,甘油浓度为 15mL/L,氢氧化钾浓度为 8g/L,倒入电解槽内,搅拌均匀。

[0058] (2) 镁合金样件前处理

[0059] 按实施例 1 中 (2) 进行。

[0060] (3) 镁合金样件微弧氧化

[0061] 将待耐热铸造稀土镁合金样件放在电解液 (1) 中,用调压器先快速调至起弧电压

200V,待样件表面产生火花放电后,随着耐热铸造稀土镁合金样件表面陶瓷膜的形成,电流值逐渐下降到 0.5 安培以下,让电流值保持 3 秒钟左右,升高电压使电流以平均 0.2A/s 速度逐渐上升,当电流密度达到 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 时持续 8 分钟,得到微弧氧化后的耐热铸造稀土镁合金样件。

[0062] (4) 镁合金样件后处理

[0063] 镁合金样件后处理实施例 1 中 (4) 进行。

[0064] 实施例 5

[0065] (1) 配制电解液

[0066] 将硅酸钠与铝酸钠混合成膜剂需用蒸馏水分别溶解,而后倒入电解槽内分别稀释成浓度为 6.5g/L 和 2.5g/L;辅助剂、添加剂和 pH 值调节剂也需用蒸馏水溶解,而后倒入电解槽内,使氟化钠浓度为 6g/L,甘油浓度为 20mL/L,氢氧化钾浓度为 6g/L。

[0067] (2) 样件前处理按实施例 1 中 (2) 进行。

[0068] (3) 微弧氧化处理

[0069] 将待处理的耐热铸造稀土镁合金样件放在电解液 (1) 中,用调压器先快速调至起弧电压 200V,待耐热铸造稀土镁合金样件表面产生火花放电后,随着样件表面陶瓷膜的形成,电流值逐渐下降到 0.3 安培范围内,让电流值保持 3 秒钟后,升高电压使电流以平均 0.2A/s 速度逐渐上升,当电流密度达到 $2.6\text{A}/\text{dm}^2$ 时,电流值保持 13 分钟,得到 MAO 处理的样件。

[0070] (4) 耐热铸造稀土镁合金样件后处理

[0071] 镁合金样件后处理实施例 1 中 (4) 进行。

[0072] 实施例 6

[0073] (1) 配制电解液

[0074] 将磷酸钠与铝酸钠混合成膜剂需用蒸馏水分别溶解,而后倒入电解槽内分别稀释成浓度为 6.5g/L 和 2.5g/L;辅助剂、添加剂和 pH 值调节剂也需用蒸馏水溶解倒入电解槽内,使氟化钠浓度为 4g/L,甘油浓度为 15mL/L,氢氧化钾浓度为 4g/L。

[0075] (2) 镁合金样件前处理

[0076] 按实施例 1 中 (2) 进行。

[0077] (3) 微弧氧化

[0078] 将待处理的耐热铸造稀土镁合金样件放入在电解液 (1) 中,用调压器先快速调至起弧电压 200V,待耐热铸造稀土镁合金样件表面产生火花放电后,随着样件表面陶瓷膜的形成,电流值逐渐下降到 0.2-0.5 安培范围内,让电流值保持 3 秒钟后,升高电压使电流以平均 0.3A/s 速度逐渐上升,当电流密度达到 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 时,电流值保持 13 分钟,得到 MAO 处理的耐热铸造稀土镁合金样件。

[0079] (4) 镁合金样件后处理

[0080] 镁合金样件后处理实施例 1 中 (4) 进行。

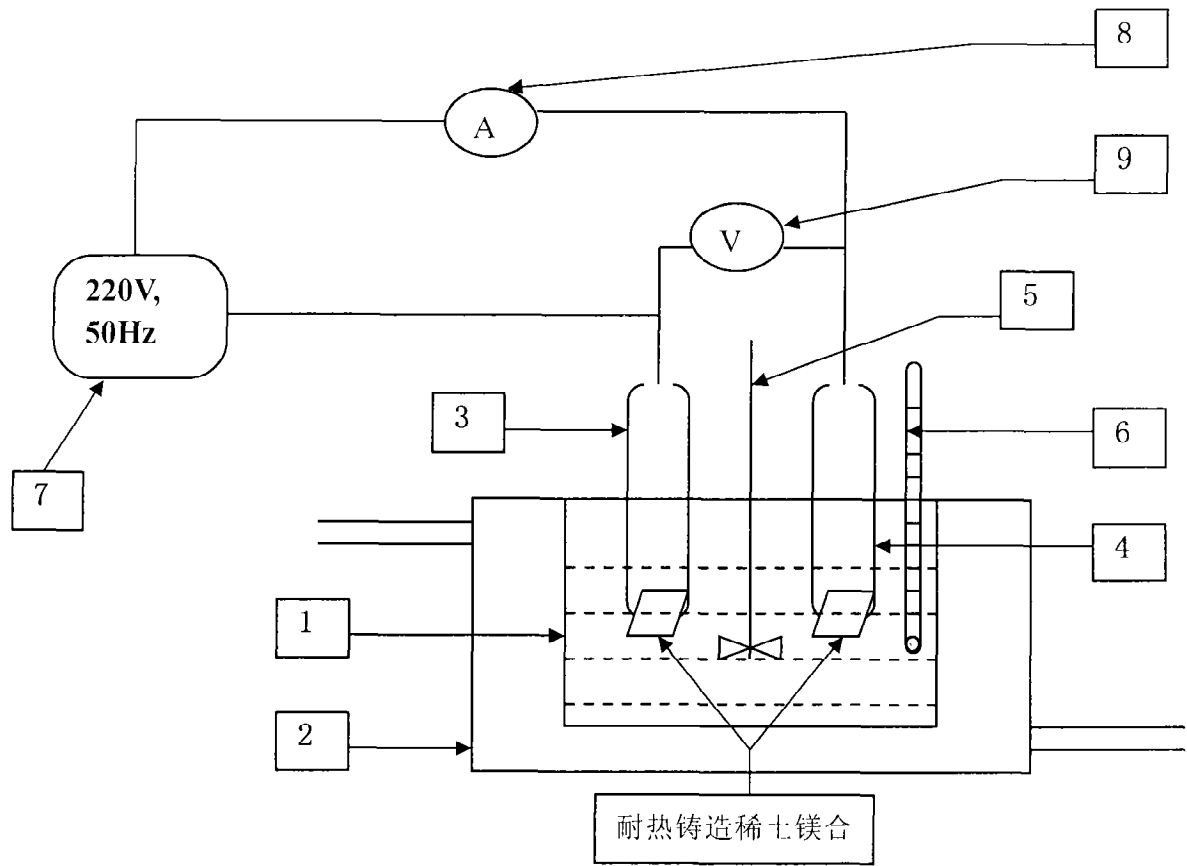


图 1