



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114606552 B

(45) 授权公告日 2023. 06. 09

(21) 申请号 202210491671.7

审查员 刘燕

(22) 申请日 2022.05.07

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114606552 A

(43) 申请公布日 2022.06.10

(73) 专利权人 山西银光华盛镁业股份有限公司

地址 043800 山西省运城市闻喜县北城区

大运路20号

(72) 发明人 高亚楠 赵李斌 李伟莉 王翔

王商通

(74) 专利代理机构 太原高欣科创专利代理事务

所(普通合伙) 14109

专利代理师 张敏 崔雪花

(51) Int. Cl.

C25D 11/30 (2006.01)

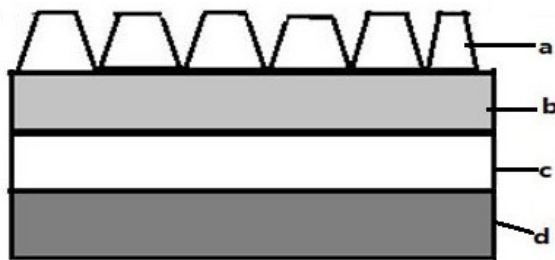
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法

(57) 摘要

本发明提出一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法,属于镁合金制品表面处理技术领域;具体步骤包括:对镁合金进行表面渗铝;对镁合金进行导电性阳极氧化,即在阳极氧化的电解液中电解10~15 min;将阳极氧化处理后的镁合金进行电解封闭处理,交流电解10~15 min;所述的封闭液包括浓度为8~12 g/L的SnCl<sub>2</sub>、5~10 g/L的KOH;本发明方法在镁合金表面形成了具有一定的硬度和耐磨性的以β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为主的导电陶瓷层,经济且导电性能高。



1. 一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

a) 对镁合金进行表面渗铝:先采用活化液对镁合金表面活化,之后将镁合金置于渗铝溶液中处理;

b) 对镁合金进行导电性阳极氧化,阳极氧化的电解液包括浓度为:8~12 g/L的 $\text{NaAlO}_2$ 、3~7 g/L的KOH、2~4 g/L的KF、4~6 mL/L的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.5~2.5 g/L的 $\text{AgNO}_3$ ;18~30°C电解10~15 min;

c) 将阳极氧化处理后的镁合金进行电解封闭处理:在电解槽中的电源两极各悬挂一组镁合金;电解封闭采用工频交流调压电源,封闭液温度 $< 40^\circ\text{C}$ ,电流密度 $0.5\sim 1 \text{ A}/\text{dm}^2$ ,交流电解10~15 min;所述的封闭液包括浓度为8~12 g/L的 $\text{SnCl}_2$ 、5~10 g/L的KOH。

2. 根据权利要求1所述的一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法,其特征在于,在进行表面渗铝前对镁合金进行表面净化处理。

3. 根据权利要求2所述的一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法,其特征在于,所述表面净化处理具体为依次进行的脱脂、酸洗和光亮碱蚀。

4. 根据权利要求1所述的一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法,其特征在于,所述活化液包括浓度为50~60 g/L的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和100~120 g/L的 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ;所述的渗铝溶液包括浓度为10~20 g/L的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和15~20 g/L的KOH。

5. 根据权利要求4所述的一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法,其特征在于,所述活化的处理时间为8~10 min,所述渗铝的处理时间为30~40 min。

6. 根据权利要求1所述的一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法,其特征在于,所述步骤b)中阳极氧化电解液的配制方法包括以下步骤:

S1: 将计量的KOH和KF加入30~80°C热纯水中溶化后,加入计量的 $\text{NaAlO}_2$ 搅拌溶化得到A;

S2: 将计量的氨水加入纯水中搅拌均匀后加入计量的 $\text{AgNO}_3$ 搅拌至液体均匀透明得到B;

S3: 在搅拌状态下将B加至A中搅拌至均匀透明后将溶液倒入电解槽,并补入足量的纯水搅拌3~5 min。

7. 根据权利要求1所述的一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法,其特征在于,所述步骤b)中导电性阳极氧化的电参数为:采用稳压直流调压电源进行阳极电解处理,镁合金工件入槽后30 s内调电压至20 V,之后每间隔30 s调开10~75 V后停止调压。

8. 根据权利要求1所述的一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法,其特征在于,所述封闭液的配制方法为:取计量的 $\text{SnCl}_2$ 加入纯水中搅拌溶解备用,取用100 g/L的提前制备的KOH溶液缓缓加入 $\text{SnCl}_2$ 溶液中,边加边搅拌,直至显现透明澄清状态,然后再加入100 g/L的KOH溶液10~20 mL,最后补加纯净水至需求的量,冷却至室温后加入电解槽备用。

9. 根据权利要求1所述的一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法,其特征在于,对经过电解封闭处理的镁合金进行微波干燥脱水。

## 一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于镁合金制品表面处理技术领域,涉及一种可以在镁合金表面形成导电性阳极氧化膜的方法。

### 背景技术

[0002] 镁合金优异的电磁屏蔽性能使其被广泛地应用到通信设备和各种规模的基站中,但是表面经绝缘性防护处理后,虽然可以增强镁合金自身的耐蚀性但不利于表面积累静电的传导释放,一定意义上对镁合金优异的电磁屏蔽性能造成了负面影响。目前虽然也对镁合金工件表面进行金属化处理,例如表面化学镀铜、化学镀镍、电镀金、银等贵金属,这些工艺手段难度大、环保性差,无法保障公差10  $\mu\text{m}$ 以内的精准尺寸,更为主要的是所镀覆金属自身电位皆高于镁合金。那么其与镁合金工件之间的镀覆层一旦被破坏,在潮湿的环境中,镁合金工件与所镀覆金属层之间即构成腐蚀电偶,而这个电偶中镁合金工件处于牺牲阳极端被腐蚀破坏。

[0003] 也有在镁合金表面或镁合金微弧氧化表面采用电解方式制备了聚苯胺、聚吡咯等高分子导电层,但是在表面进行有机粉末或油漆涂装之后,该高分子导电层的导电性能会被后续有机涂料中的溶剂溶解或破坏,使导电性能下降。

[0004] 也有采用含有 $\text{NH}_4^+$ 离子、 $\text{PO}_4^{3-}$ 离子、 $\text{Al}^{3+}$ 的电解液在抑弧状态下在镁合金表面制备了导电性阳极氧化膜层,但整个过程在液氨中进行,一方面不利于环保,另一方面所形成的氧化膜柔软不宜直接裸用,这在无线充电领域的应用被限制。

### 发明内容

[0005] 本发明克服了现有技术的不足,提出一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法。

[0006] 为了达到上述目的,本发明是通过如下技术方案实现的:

[0007] 一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法,包括以下步骤:

[0008] a) 对镁合金进行表面渗铝:先采用活化液对镁合金表面活化,之后将镁合金置于渗铝溶液中处理。

[0009] b) 对镁合金进行导电性阳极氧化,阳极氧化的电解液包括浓度为:8~12 g/L的 $\text{NaAlO}_2$ 、3~7 g/L的 $\text{KOH}$ 、2~4 g/L的 $\text{KF}$ 、4~6 mL/L的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.5~2.5 g/L的 $\text{AgNO}_3$ ;18~30  $^\circ\text{C}$ 电解10~15 min。

[0010] c) 将阳极氧化处理后的镁合金进行电解封闭处理:在电解槽中的电源两极可以各悬挂一组镁合金;电解封闭采用工频交流调压电源,封闭液温度 $<40$   $^\circ\text{C}$ ,电流密度0.5~1  $\text{A}/\text{dm}^2$ ,交流电解10~15 min;所述的封闭液包括浓度为8~12 g/L的 $\text{SnCl}_2$ 、5~10 g/L的 $\text{KOH}$ 。

[0011] 优选的,在进行表面渗铝前对镁合金进行表面净化处理。

[0012] 更优的,所述表面净化处理具体为依次进行的脱脂、酸洗和光亮碱蚀。

[0013] 优选的,所述活化液包括浓度为50~60 g/L的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和100~120 g/L的 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ;所述

的渗铝溶液包括浓度为10~20 g/L的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和15~20 g/L的 $\text{KOH}$ 。

[0014] 更优的,所述活化的处理时间为8~10 min,所述渗铝的处理时间为30~40 min。

[0015] 优选的,所述步骤b中阳极氧化电解液的配制方法包括以下步骤:

[0016] S1:将计量的 $\text{KOH}$ 和 $\text{KF}$ 加入30~80 °C热纯水中溶化后,加入计量的 $\text{NaAlO}_2$ 搅拌溶化得到A。

[0017] S2:将计量的氨水加入纯水中搅拌均匀后加入计量的 $\text{AgNO}_3$ 搅拌至液体均匀透明得到B。

[0018] S3:在搅拌状态下将B加至A中搅拌至均匀透明后将溶液倒入电解槽,并补入足量的纯水搅拌3~5 min。

[0019] 优选的,所述步骤b中导电性阳极氧化的电参数为:采用稳压直流调压电源进行阳极电解处理,镁合金工件入槽后30 s内调电压至20 V,之后每间隔30 s调开10~75 V后停止调压。

[0020] 优选的,所述封闭液的配制方法为:取计量的 $\text{SnCl}_2$ 加入纯水中搅拌溶解备用,取用100 g/L的提前备制的 $\text{KOH}$ 溶液缓缓加入 $\text{SnCl}_2$ 溶液中,边加边搅拌,直至显现透明澄清状态,然后再加入100 g/L的 $\text{KOH}$ 溶液10~20 mL,最后补加纯净水至需求的量,冷却至室温后加入电解槽备用。

[0021] 优选的,对经过电解封闭处理的镁合金进行微波干燥,达到脱水烧结的目的。

[0022] 镁合金工件表面置换渗铝之后,铝含量显著增加,在含有银离子的铝酸盐电解液中进行阳极电解时,表面形成氧化膜层(见附图1)。由内到外依次为金属基体d、过渡层c、致密层b、疏松多孔层a。

[0023] 其中起导电作用的主要是疏松多孔层a层,a层主要物质构成是 $\text{MgO}/\gamma.\theta.\alpha.\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,以及 $\text{AgO}$ 和 $\text{MgF}$ 等物质,在交流电解封闭后a层的孔隙位置又增添了 $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 胶态物质,在进行微波烘干脱水时,由于微波只对含水区有加热作用,于是b层以下的b-c-d各层均不在加热状态,这样不仅使表面a层物质实现了加热脱水和陶瓷化烧结,同时有效地保护了金属基体不受干扰。

[0024] 在 $\text{MgO}/\text{MgF}/\text{AgO}/\gamma.\theta.\alpha.\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 脱水烧结过程中, $\text{MgF}$ 起到 $\gamma.\theta.\alpha.\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变温度的作用,在烧结之后a层演化成 $\text{A}(\text{AgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{B}(\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AgO}) \cdot \text{C}(\text{MgSnO}_3) \cdot \text{D}(\text{MgO})$ 陶瓷层,其中 $\text{A}(\text{AgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{B}(\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AgO})$ 可以视为 $\text{AgO}$ 固溶于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之中,本身 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 属于半导体结构, $\text{MgO}/\text{AgO}$ 的掺入相当于给其进行电子掺杂,使 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 变成了 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AgO}$ 型离子电导性陶瓷体, $\text{MgSnO}_3$ 可以视为 $\text{MgO}$ 和 $\text{SnO}_2$ 的掺杂,也可以理解为 $\text{SnO}_2$ 对 $\text{MgO}$ 的掺杂,而 $\text{SnO}_2$ 自身就具有导电性。

[0025] 本发明相对于现有技术所产生的有益效果为:

[0026] 1)形成了以 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主的导电陶瓷层,该陶瓷层具有一定的硬度和耐磨性,可以直接使用,同时微弧氧化层表面有很多微孔有利于涂装。

[0027] 2)由于所构成导电层是陶瓷质,与有机涂层之间不存在有机渗溶交联,所以在进行有机涂装时导电层不会被破坏。

[0028] 3)本发明所属 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 导电陶瓷处于微弧氧化的表层,在受到各种形式的机械破坏时与基体金属之间依然存在绝缘层,所以不同于表面镀覆重金属材料。

[0029] 4)本发明操作工艺简单而稳定,整个过程中不存在使用ROHS标准禁用物料,环保

而价格低廉。

### 附图说明

[0030] 图1为通过本发明方法制备得到的镁合金表面膜层的结构示意图;其中a为疏松多孔层、b为致密层,c为过渡层,d为金属基体。

[0031] 图2为本发明所述电解封闭处理装置的结构示意图;其中,1为待封闭的镁合金工件,2为工频交流调压电源,3为PVC电解槽。

### 具体实施方式

[0032] 为了使本发明所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,结合实施例和附图,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。下面结合实施例及附图详细说明本发明的技术方案,但保护范围不被此限制。

[0033] 实施例1

[0034] 一种表面具有导电性阳极氧化膜的镁合金制备方法,其工艺流程为:

[0035] (1)脱脂→(2)热水洗→(3)冷水洗→(4)酸洗→(5)冷水洗→(6)光亮碱蚀→(7)冷水洗→(8)活化→(9)水洗→(10)渗铝→(11)水洗→(12)导电阳极氧化→(13)水洗→(14)封闭→(15)水洗→(16)高压风吹干→(17)微波→(18)冷却→(19)检测→(20)包装。

[0036] 具体的各步骤配方与工艺条件:

[0037] 表面净化部分从步骤(1)到(7)主要想获得洁净的镁合金表面,可以反复进行,如果步骤(1)出现对镁合金工件腐蚀现象,可以降低温度或削减 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 浓度。

[0038]

序号	步骤编号	名称	配方	工艺条件
1	(1)	脱脂	NaOH 13 g/L Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 3 g/L Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 3 g/L 十二烷基苯磺酸钠 0.2 g/L	50~70 °C 1~3 min
2	(4)	酸洗	柠檬酸 5 g/L 乳酸 10 g/L	40~50 °C 1~3 min
3	(6)	光亮碱蚀	KOH 30 g/L Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 5 g/L NaNO <sub>3</sub> 2 g/L	60~85 °C 1~5 min

[0039] 以上各步骤之间根据工艺流程进行水清洗。

[0040] 表面渗铝:其意图在于增加表面Al含量,同时获得均匀的置换镀覆铝层。

[0041]

序号	步骤编号	名称	配方	工艺条件
1	(8)	活化	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) 50~60 g/L NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> 100~120 g/L	室温 8~10 min
2	(10)	渗铝	Al(OH) <sub>3</sub> 10~20 g/L KOH 15~20 g/L	室温 30~40 min

[0042] 3) 导电性阳极氧化

[0043] 对镁合金进行导电性阳极氧化, 阳极氧化的电解液包括浓度为: 10 g/L 的  $\text{NaAlO}_2$ 、5 g/L 的  $\text{KOH}$ 、3 g/L 的  $\text{KF}$ 、5 mL/L 的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、2 g/L 的  $\text{AgNO}_3$ ; 18~30 °C 电解 10~15 min;

[0044] 电解液配制:

[0045] S1: 取 100 mL、30~80 °C 热纯水加入计量的  $\text{KOH}$  和  $\text{KF}$  溶化后, 加入计量的  $\text{NaAlO}_2$  搅拌溶化得到 A 备用。

[0046] S2: 取 100 mL 纯水加入计量的氨水搅拌均匀后加入计量的  $\text{AgNO}_3$  搅拌至液体均匀透明得到 B。

[0047] S3: 在搅拌状态下加 B 透明液体至 A 溶液中搅拌至均匀透明后将溶液倒入电解槽, 并补入足量的纯水搅拌 3~5 min。

[0048] S4: 打开液体温控装置, 调整电解液温度到 18~30 °C 之间准备阳极电解。

[0049] 采用自制稳压直流调压电源进行阳极电解处理, 工件入槽后 30 s 内调电压至 20 V, 之后每间隔 30 s 调开 10~75 V 后停止调压, 电解到 600~900 s 停止, 出浴后水洗进行下一组操作处理。

[0050] 4) 电解封闭步骤(14)

[0051] S1: 电解封闭液配方及制药流程:

[0052]  $\text{SnCl}_2$  10 g/L

[0053]  $\text{KOH}$  5~10 g/L (调解至液体澄清为止)

[0054]  $\text{H}_2\text{O}$  至 1 L

[0055] 取计量的  $\text{SnCl}_2$  加入 200~300 mL 纯水中搅拌溶解备用, 取用 100 g/L 的提前备制的  $\text{KOH}$  溶液缓缓加入  $\text{SnCl}_2$  溶液中, 边加边搅拌, 起初有白色絮状沉淀形成, 随着  $\text{KOH}$  溶液的逐步加入液体中的白色絮状沉淀逐渐消失, 并显现透明澄清状态, 然后再适当过量的加入  $[\text{KOH}] = 100 \text{ g/L}$  的溶液 10~20 mL, 最后补加纯净水至需求的量, 冷却至室温后加入电解槽备用。

[0056] S2: 电解封闭电参数:

[0057] 采用工频交流调压电源来完成。

[0058] 在电解槽中两极可以各悬挂一组工件(如图 2 所示)。

[0059] 控制电解液温度在 40 °C 以下。

[0060] 电流密度 0.5~1 A/dm<sup>2</sup>, 交流电解 10~15 min。

[0061] 取出后水洗, 高压空气吹干。

[0062] 5) 步骤(11) 采用微波炉对处理后的镁合金工件进行微波干燥脱水。

[0063] 6) 检测步骤(19)

[0064] 对脱水后的镁合金工件进行表面耐磨性、表面电阻率、耐蚀性、附着力的性能检测。

[0065] 测试方法及结果如下所示:

膜层性能	测试方法或标准	性能数据
膜层耐磨性	多功能耐磨测试仪 (3M牌 600#砂纸, 9.8 N/cm <sup>2</sup> 压力)	3000 转不露底
[0066] 膜层表面电阻率	直流低电阻测试仪	0.3~1 mΩ
膜层耐蚀性	GB/T 10125-2012 盐雾试验	大于 96 h
膜层附着力	百格法	0 级

[0067] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所做的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施方式仅限于此,对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明的前提下,还可以做出若干简单的推演或替换,都应当视为属于本发明由所提交的权利要求书确定专利保护范围。

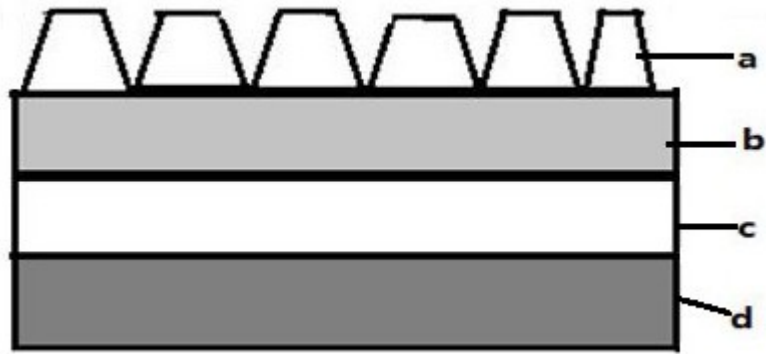


图1

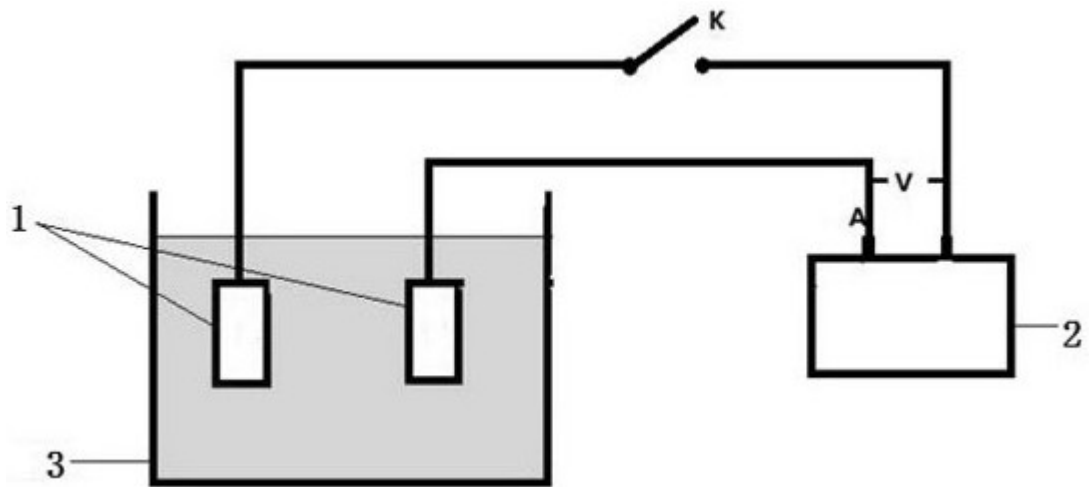


图2