



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101949010 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 19

(21) 申请号 201010290474. 6

(22) 申请日 2010. 09. 25

(71) 申请人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新技术开发区  
科学大道 100 号

申请人 通用汽车全球技术经营公司

(72) 发明人 刘忠侠 卜明哲 王培中

(74) 专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通  
合伙) 41104

代理人 刘建芳 黄伟

(51) Int. Cl.

*C23C 22/44* (2006. 01)

*C09J 5/02* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

### (54) 发明名称

一种用于镁合金粘接的表面预处理液和预处理方法

### (57) 摘要

本发明属于金属的表面处理领域,特别涉及一种用于镁合金粘接的表面预处理液和预处理方法。所述的表面预处理液含有以下组分:磷酸二氢盐 10-50g/L;复合促进剂 1-5g/L;氟化钠 0.5-3.0g/L;其中,所述的复合促进剂由钼酸盐、钨酸盐、硝酸盐混合而成。本发明所述的预处理液和预处理方法所获得的磷化物薄膜完整、均匀、致密,不但使粘接接头具有高的剪切强度,而且在腐蚀环境中具有很好的耐蚀抗力,减轻了接头强度下降现象;另外消除了预处理液中重金属离子六价铬对环境的污染,是一种绿色的、环保型镁合金粘接表面预处理方法。

1. 一种用于镁合金粘接的表面预处理液,其特征在于,所述的表面预处理液含有以下组分:

磷酸二氢盐 10-50g/L;复合促进剂 1-5g/L;氟化钠 0.5-3.0g/L;

其中,所述的复合促进剂由钼酸盐、钨酸盐、硝酸盐混合而成。

2. 如权利要求1所述的用于镁合金粘接的表面预处理液,其特征在于,钼酸盐:钨酸盐:硝酸盐的质量比为1-4:1-4:1-4。

3. 如权利要求1或2所述的用于镁合金粘接的表面预处理液,其特征在于,表面预处理液的pH值为4-10。

4. 如权利要求3所述的用于镁合金粘接的表面预处理液,其特征在于,磷酸二氢盐为磷酸二氢钠、磷酸二氢钾或磷酸二氢锌中的一种或两种的混合物;所述的硝酸盐为硝酸钾或硝酸钠;所述的钼酸盐为钼酸钠或钼酸锌;钨酸盐为钨酸钠或钨酸钙或钨酸锌。

5. 一种用于镁合金粘接的表面预处理方法,包括表面清洗、表面粗化、碱洗、预处理、水清洗、干燥步骤,其特征在于,所述的预处理为在预处理液中进行磷化处理,获得致密的磷酸盐薄膜,所述的预处理液含有以下组分:

磷酸二氢盐 10-50g/L;复合促进剂 1-5g/L;氟化钠 0.5-3.0g/L;

其中,所述的复合促进剂由钼酸盐、钨酸盐、硝酸盐混合而成,钼酸盐:钨酸盐:硝酸盐的质量比为1-4:1-4:1-4。

6. 如权利要求5所述的用于镁合金粘接的表面预处理方法,其特征在于,预处理的温度为20-80°C,处理时间为1-5min。

7. 如权利要求5所述的用于镁合金粘接的表面预处理方法,其特征在于,碱洗时所用溶液的组分浓度如下:

氢氧化钠:5-20g/L;磷酸钠:20-60g/L;硅酸钠:5-20g/L;碳酸钠:5-20g/L;十二烷基苯磺酸钠:0.2-2g/L。

8. 如权利要求7所述的用于镁合金粘接的表面预处理方法,其特征在于,碱洗的温度为60-80°C,时间为1-3min。

9. 如权利要求5所述的用于镁合金粘接的表面预处理方法,其特征在于,表面粗化时,粗糙度Ra控制为0.2-2μm。

10. 如权利要求5所述的用于镁合金粘接的表面预处理方法,其特征在于,干燥在50-60°C条件下进行。

## 一种用于镁合金粘接的表面预处理液和预处理方法

### (一) 技术领域

[0001] 本发明属于金属的表面处理领域,特别涉及一种用于镁合金粘接的表面预处理液和预处理方法。

### (二) 背景技术

[0002] 镁及其合金由于具有密度小、比强度高、减振性防噪性好,具有良好的导热性和电磁屏蔽能力等优点,在汽车中的应用极具潜力。但是,由于镁合金的熔点低,线膨胀系数和导热率高,与氧、氮的亲合力强等缺点,决定了它在焊接、铆接、螺纹连接等机械连接过程中会产生一系列的困难,限制了镁合金在结构件中的使用。因此,如何解决镁合金之间的连接问题成为镁合金应用的关键技术之一。

[0003] 粘接是目前广泛使用的一种材料连接方式,适合于任意形状、尺寸和大部分材料的连接。接头面积大,表面光滑,不易产生应力集中,强度高,疲劳性能好,具有良好的耐腐蚀性能和减震性能。但是经过加工、运输及储存后,金属的表面都会有氧化膜、油污、灰尘等污染物,这些都妨碍粘接剂对金属表面的润湿,因此粘接前必须对金属的表面进行预处理,以达到:(1)清除表面油污,除去疏松且与基体结合强度低的不稳定氧化膜;(2)粗化被粘表面,增大接触面积、增强锚固作用;活化被粘表面,提高表面能;(3)提高粘接剂与表面物质之间的润湿性,为形成化学键结合创造条件;(4)避免或减少存放过程中的表面吸附、溶解和化学反应及因此造成的对表面不利的影 响,保护已处理过的表面,避免形成新的弱界面层。因此,粘接前的预处理具有增加材料粘接强度和增加表面耐蚀性能的双重作用。

[0004] 目前,关于钢铁材料、铝合金材料的粘接表面预处理较为成熟,但镁合金的粘接表面预处理技术研究较少。目前已经开发的镁合金粘接表面预处理工艺,包括(1)脱脂处理工艺;(2)碱洗处理工艺;(3)铬酸处理工艺;(4)NaOH-铬酸处理工艺;(5)重铬酸钠处理工艺;(6)阳极化处理工艺等。这些工艺中,脱脂处理和碱洗处理虽然工艺简单,但仅能清洗掉表面油脂,不能去掉镁合金表面的疏松氧化层、提高镁合金的表面活性。因此粘接强度较低,只能应用于对粘接强度要求较低的非结构件中。铬酸处理、NaOH-铬酸处理和重铬酸钠处理时,铬酸与镁合金表面反应强烈,既可以彻底去除镁合金表面的疏松氧化膜,又可提高镁合金表面活性和粗糙度,是目前公认最好的镁或镁合金板材的粘接预处理工艺。粘接接头的粘接强度较高,可以应用于高强度结构件粘接。但处理液中存在有六价铬离子,环境污染严重,世界各国基本禁止使用。阳极化处理具有提高腐蚀抗力和粘接强度两种功能,但工艺复杂,处理成本较高。虽然已经发展了一些新的镁合金表面处理工艺,如磷酸盐处理工艺、稀土金属盐处理工艺等,但这些前表面处理工艺重点考虑的是如何提高镁合金耐蚀抗力,不以镁合金的粘接应用为目的。因此,当这些预处理工艺应用于粘接时,虽然镁合金的表面耐蚀性能较好,但粘接接头的剪切强度非常低。有必要根据镁合金的性能特点,开发出兼顾粘接性能和耐蚀性能的镁合金表面预处理工艺。

### (三) 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种用于镁合金粘接的表面预处理液和预处理方法,同时保证接头具有高的接头强度以及良好的腐蚀抗力。

[0006] 本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种用于镁合金粘接的表面预处理液,所述的表面预处理液含有以下组分:

[0008] 磷酸二氢盐 10-50g/L;复合促进剂 1-5g/L;缓蚀剂 0.5-3.0g/L;

[0009] 其中,所述的复合促进剂由钼酸盐、钨酸盐、硝酸盐混合而成;所述的缓蚀剂为氟化钠。

[0010] 进一步,钼酸盐:钨酸盐:硝酸盐的质量比为 1-4:1-4:1-4。

[0011] 处理液 PH 值不需特意调节,由处理中的磷酸二氢盐的浓度决定,表面预处理液的 pH 值为 4-10。

[0012] 本发明中,处理液中的磷酸二氢盐具有两个功能,一为磷酸盐成膜提供必需的磷酸根离子,二为处理液提供必要的 H<sup>+</sup> 离子,保证处理液具有合适的 PH 值。磷酸二氢盐可以是磷酸二氢钠,磷酸二氢钾或磷酸二氢锌中的一种或两种的混合物,比例不限。优先选用单一的磷酸二氢钠、磷酸二氢钾或二者的混合物。要获得良好的成膜效果,必须严格控制磷酸二氢盐的浓度。

[0013] 复合促进剂中,钼酸盐、钨酸盐、硝酸盐在镁合金表面均具有良好的去极化作用,促进电化学反应,促进磷酸二氢盐不断分解,为磷化膜的成膜提供足够的磷酸根离子,增加磷化膜的成膜速度。其中,硝酸盐的去极化作用最强烈,主要作促进剂使用,可以是硝酸钾、硝酸钠等。钼酸盐既具有去极化作用,促进磷化物薄膜的形成,又具有钝化和净化、稳定和细化薄膜,提高薄膜耐蚀性的作用,起缓蚀剂的作用,可以是钼酸钠、钼酸锌等。钨酸盐是一种良好的辅助成膜剂,起到细化结晶,增加薄膜结合力的作用,可以是钨酸钠,钨酸钙或钨酸锌等。当钼酸盐:钨酸盐:硝酸盐采用 1-4:1-4:1-4 的质量比例时,可以获得非常好的成膜效果。

[0014] 缓蚀剂氟化钠的加入,会在镁合金表面形成 MgF<sub>2</sub> 并逐渐覆盖镁合金表面的阴极区域,减少阴极面积,减缓复合促进剂的去极化作用,减轻成膜过程中镁合金表面的析氢速度,避免磷化物薄膜的开裂,保证在镁合金表面获得致密、均匀的磷化物薄膜。但要获得兼具高性能粘接强度和耐蚀抗力的磷化物薄膜,氟化钠的添加量需要严格控制。如果氟化钠添加量过多,虽然镁或镁合金制品表面形成的磷酸盐薄膜的粘接性能较高,但耐蚀性很差;如果氟化钠浓度过低,成膜速度很快,但由于成膜过程中氢气不断在镁合金的表面析出,造成磷酸盐薄膜的致密性下降,使得镁或镁合金制品表面的耐蚀性能和粘接性能均有所下降。

[0015] 本发明还提供了一种用于镁合金粘接的表面预处理方法,包括表面清洗、表面粗化、碱洗、预处理、水清洗、干燥步骤,其中,所述的预处理为在上述预处理液中进行磷化处理,获得致密的磷酸盐薄膜。

[0016] 进一步,预处理的温度为 20-80℃,处理时间为 1-5min。通过预处理步骤可在镁合金表面快速形成一层含镁的复合磷酸盐薄膜,增加表面与粘接剂的润湿性和结合强度。

[0017] 首先,在表面清洗步骤中,可采用丙酮、三氯乙烯、醋酸乙酯或丁酮等有机溶剂进行脱脂处理去除镁或镁合金表面油污,净化镁合金表面。

[0018] 在表面粗化时,粗糙度 Ra 控制为 0.2-2 $\mu$ m。具体的,可以采用 600<sup>#</sup>-1000<sup>#</sup> 砂纸或砂带进行手工或机械打磨,去除表面氧化层,增加表面粗糙度。也可以采用但不建议采用喷砂处理,因为喷砂不但容易在表面残留砂粒,而且粗糙度过高,影响粘接效果。本步骤的作用在于一方面彻底去除镁或镁合金表面的疏松氧化层,获得新鲜的镁或镁合金表面;另一方面获得足够高的粗糙度,增加镁或镁合金表面与粘接剂间的机械互锁,提高粘接剂与镁或镁合金表面的粘接强度。

[0019] 碱洗时,所用溶液的组分浓度如下:

[0020] 氢氧化钠:5-20g/L;磷酸钠:20-60g/L;硅酸钠:5-20g/L;碳酸钠:5-20g/L;十二烷基苯磺酸钠:0.2-2g/L。

[0021] 碱洗的温度以 60-80 $^{\circ}$ C 为宜,时间为 1-3min。

[0022] 在碱洗液中进一步清洗处理,可彻底去除表面氧化层和表面残留金属碎屑或者砂粒,获得洁净无污染的镁或镁合金表面。

[0023] 预处理后的再次清洗采用软水或去离子水清洗,可以消除残留的磷酸盐预处理液。也可以但不建议采用自来水清洗,因为自来水中的金属离子会影响薄膜的表面活性,使镁或镁合金的粘接强度稍有下降。

[0024] 干燥在 50-60 $^{\circ}$ C 条件下进行。

[0025] 本发明预处理液及预处理方法主要的应用领域为镁或镁合金同质材料的结构粘接表面预处理,不过也适用于镁合金与钢铁材料、铝合金等材料间的异质材料粘接,同时也可以用于镁或镁合金的表面防腐处理等。

[0026] 本发明适用于含铝但不限于含铝的镁合金。所述镁或镁合金制品可以是薄板、铸造零件、锻压零件、挤压零件等等。

[0027] 本发明方法可明显改善镁或镁合金制品粘接性能和耐蚀性能。

[0028] 本发明相对于现有技术,有以下优点:

[0029] 1) 本发明所述的预处理液和预处理方法兼顾镁或镁合金的高强度粘接和耐蚀双重要求,在镁或镁合金表面制备出具有良好粘接性能和耐蚀性能的磷化物薄膜。所获得的磷化物薄膜完整、均匀、致密,不但使粘接接头具有高的剪切强度,而且在腐蚀环境中具有很好的耐蚀抗力,减轻了接头强度下降现象。

[0030] 2) 本发明所述的预处理液和预处理方法不需要刻意调整 PH 值,只要控制处理液中的磷酸二氢盐在合适的浓度范围内,就可以确保处理液具有合适的 PH 值和良好的处理效果。

[0031] 3) 本发明所述的预处理液和预处理方法成膜迅速,只要调整复合促进剂和缓蚀剂在合理的成分范围之内,可以在 1-5 分钟内在镁或镁合金表面快速形成致密、均匀的磷化物薄膜。

[0032] 4) 本发明所述的预处理液和预处理方法消除了预处理液中重金属离子六价铬对环境的污染,是一种绿色的、环保型镁合金粘接表面预处理方法。

#### (四) 附图说明

[0033] 图 1 为实施例 1 中采用本发明工艺获得的薄膜的扫描电镜图 (a) 和 EDS 图 (b);

[0034] 图 2 为实施例 1 中获得的薄膜的 XRD 图;

- [0035] 图 3 为采用电化学方法对实施例 1 获得薄膜进行动电位极化分析获得的分析图；
- [0036] 图 4 为实施例 1 中试样粘接后获得的接头的形状和尺寸图；
- [0037] 图 5 为实施例 1 中获得的接头经腐蚀试验及其剪切强度的变化图。

#### (五) 具体实施方式：

[0038] 以下以具体实施例来说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此：

[0039] 实施例 1

[0040] 采用 2mm 厚度 AZ31 镁合金板材。采用两种处理工艺,工艺一为砂纸打磨工艺作为对比工艺。试样首先进行丙酮清洗,然后采用 100<sup>#</sup> 砂纸打磨,粗糙度 Ra 为 3.8 μm。

[0041] 工艺二采用本发明预处理工艺,具体处理步骤为：

[0042] 1) 丙酮清洗；

[0043] 2) 采用 800<sup>#</sup> 砂纸打磨,粗糙度 Ra 为 1.2 μm；

[0044] 3) 碱洗:碱洗温度 70℃,时间 2 分钟。碱洗液的成分为：

[0045] 氢氧化钠:15g/L;磷酸钠:40g/L;硅酸钠:15g/L;碳酸钠:15g/L;十二烷基苯磺酸钠:1g/L。

[0046] 4) 表面预处理:温度 70℃,在预处理液中浸泡 3 分钟。

[0047] 预处理液成分为：

[0048] 磷酸二氢钠 15g/L;复合促进剂:3g/L;氟化钠:1g/L；

[0049] 复合促进剂由钼酸钠、钨酸钠、硝酸钠混合而成；钼酸钠：钨酸钠：硝酸钠 = 2：3：1。

[0050] 5) 去离子水彻底清洗；

[0051] 6) 在不高于 60℃ 的干燥箱中干燥。

[0052] 采用扫描电镜对薄膜形貌进行观察,见附图 1;采用 XRD 对薄膜性质进行分析,见附图 2;采用电化学方法对薄膜进行动电位极化分析,分析磷化物薄膜的耐蚀性能,结果见附图 3;对试样进行粘接,粘接接头形状和尺寸见图 4,粘接剂采用 Teroka15089-02 改进型环氧树脂粘接剂,然后在 165℃,固化 25 分钟。

[0053] 每种工艺进行两组试验,一组粘接接头固化后立即进行接头剪切强度检测,获得粘接接头的初始粘接强度;另一组粘接接头固化后放入浓度为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 144 小时,进行强化耐蚀性试验。试验结束后检测粘接接头的剪切强度,测试腐蚀后的接头强度,观察强化腐蚀试验对粘接接头强度的影响。试验结果见图 5。

[0054] 实施例 2-6

[0055] 试样形状和尺寸、处理方法同实施例 1,所用的预处理液其各组分的浓度见表 1,粘结强度见表 2。

	实施 例	磷酸二氢钠 (g/L)	复合促 进剂 (g/L)	复合促进剂中的各组分的 质量比值 (钼酸钠: 钨酸钠: 硝酸钠)	NaF (g/L)
[0056]	2	15	3	1: 1: 1	1
	3	15	3	4: 1: 1	1
	4	15	5	1: 3: 3	1
	5	40	3	1: 3: 1	2

[0057] 表 2

	实施例	材料	粘接剂	粘接强度 (kN)
	实施例 2	2mm AZ31 镁合金	Terokal5089-02	12.4
[0058]	实施例 3	2mm AZ31 镁合金	Betamate 1484	13.7
	实施例 4	2mm AZ31 镁合金	Betamate 1484	12.3
	实施例 5	2mm MB8 镁合金	Terokal5089-02	11.8

[0059] 所用胶粘剂购自美国 Henkel 公司 (Henkel Company) 和 DOW 化工公司 (DowChemical Company)。

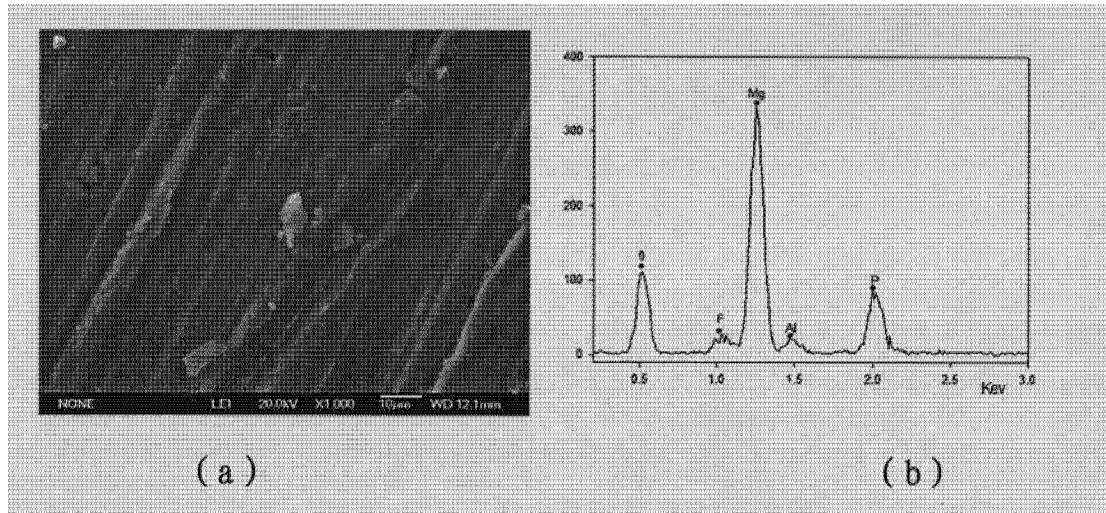


图 1

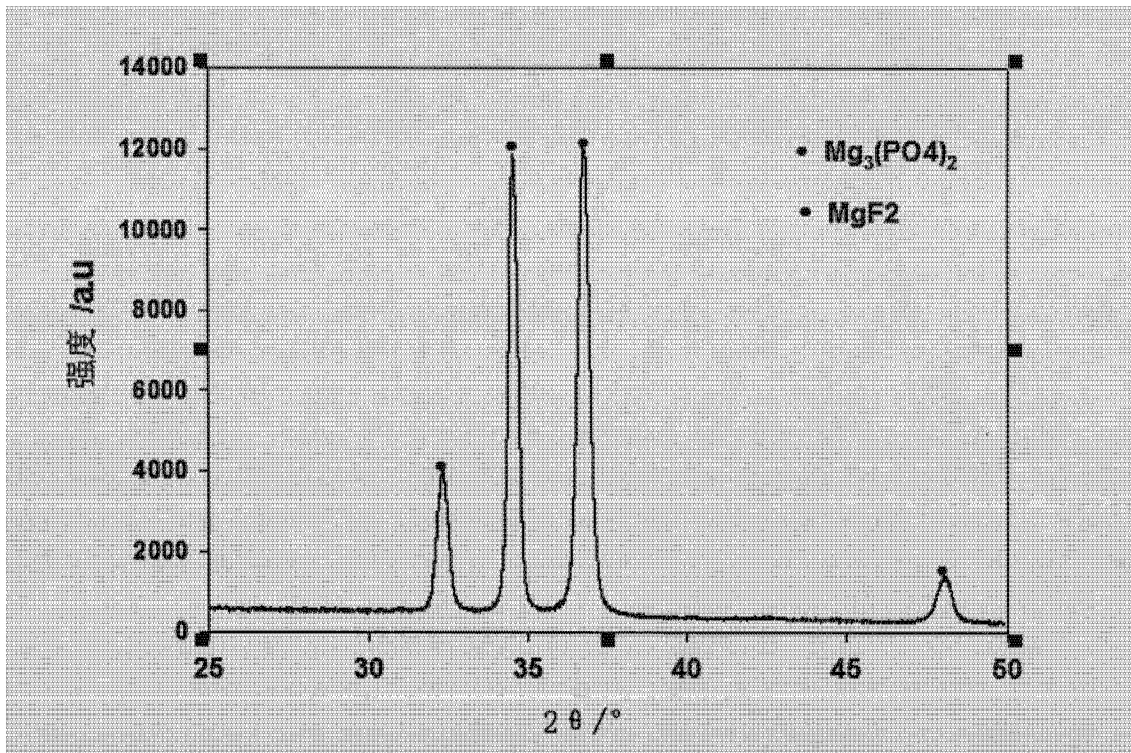


图 2



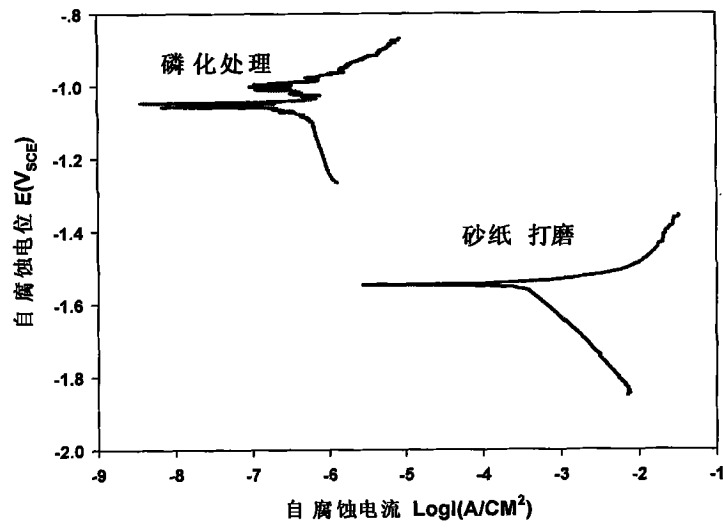


图 3

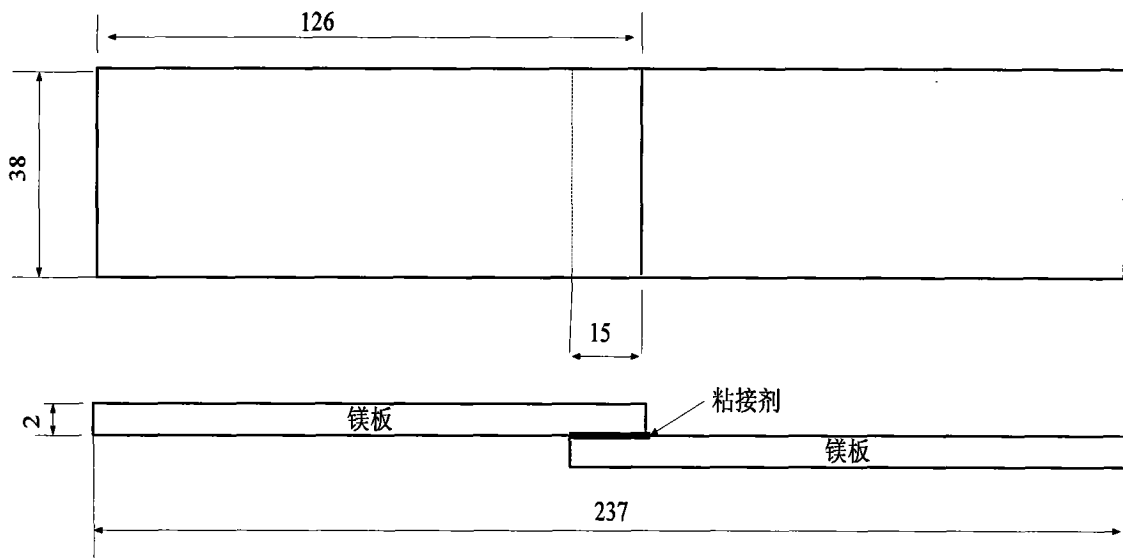


图 4

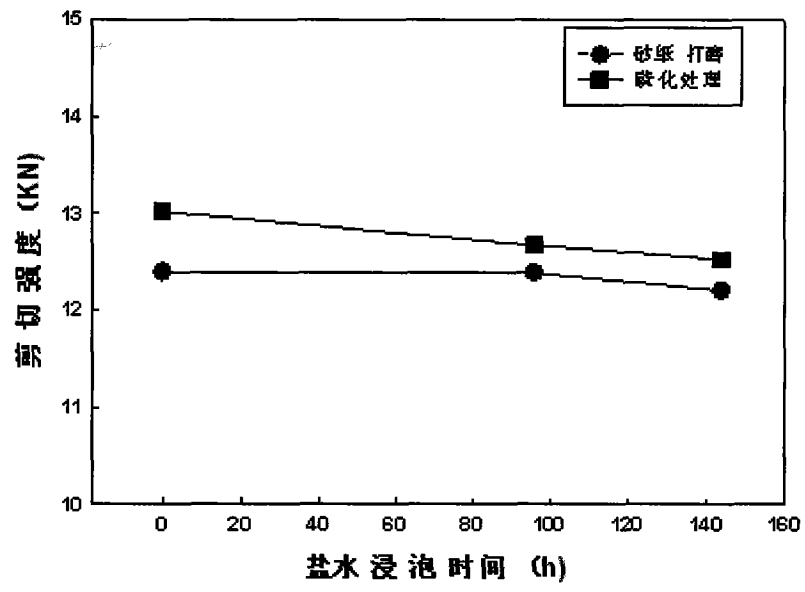


图 5