

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 9 月 10 日 (10.09.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/177223 A1

(51) 国际专利分类号:
C25D 11/30 (2006.01) C23C 28/04 (2006.01)
C23C 22/57 (2006.01) C25D 11/24 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/088600

(22) 国际申请日: 2019 年 5 月 27 日 (27.05.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910171838.X 2019年3月7日 (07.03.2019) CN

(71) 申请人: 东北大学 (NORTHEASTERN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。

(72) 发明人: 卢小鹏(LU, Xiaopeng); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 钱

堃(QIAN, Kun); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 李岩(LI, Yan); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 韩鑫鑫(HAN, Xinxin); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 张涛(ZHANG, Tao); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 王福会(WANG, Fuhui); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳优普达知识产权代理事务所(特殊普通合伙)(SHENYANG UPDATE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国辽宁省沈阳市浑南新区三义街6-1号天水e城2407室, Liaoning 110180 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR CALCIUM SALT-BASED MAGNESIUM ALLOY SURFACE CORROSION-RESISTANT SELF-REPAIRING COATING

(54) 发明名称: 基于钙盐的镁合金表面耐腐蚀自修复涂层的制备方法

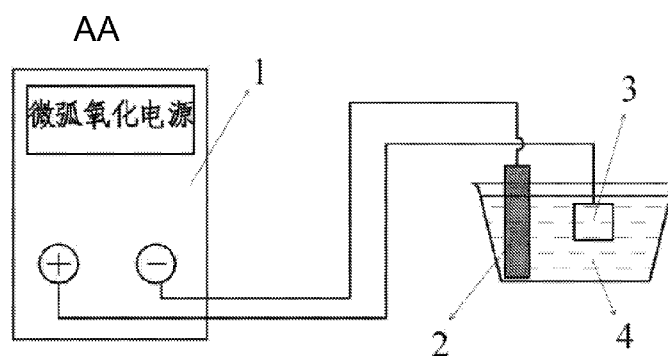


图 1

AA Micro-arc oxidation power supply

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of self-repairing of materials. Disclosed is a preparation method for a calcium salt-based magnesium alloy surface corrosion-resistant self-repairing coating, capable of solving the problem in the prior art of a magnesium alloy surface coating being invalid and having poor self-repairing capability under a corrosion condition. The self-repairing coating is made of two parts and comprises an oxidation layer growing on the surface of a magnesium alloy substrate and a self-repairing layer depositing on the surface of the oxidation layer. A substrate layer is formed by performing micro-arc oxidation in an electrolyte, and the self-repairing layer is prepared by adding a corrosion inhibitor in a calcium salt solution under an acidic condition and performing deposition. The self-repairing coating prepared by the present invention has the advantages such as broad raw material sources, low costs and low processing difficulty, preparation and repeating are easy, a new protective capability can be formed in time when the coating is corroded and damaged, and accordingly, the technical problem of a conventional coating being low in protective performance under a corrosion environment is effectively solved.



WO 2020/177223 A1



BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了基于钙盐的镁合金表面耐腐蚀自修复涂层的制备方法, 属于材料的自修复技术领域, 解决了现有的技术中镁合金表面涂层在腐蚀条件下易失效及自我修复能力较差的问题。上述自修复涂层由两个部分组成, 包括生长于镁合金基底表面的氧化层与沉积于氧化层表面的自修复层。基层在电解液中微弧氧化而成, 自修复层采用钙盐溶液在酸性条件下加入缓蚀剂沉积制成。本发明制备的自修复涂层具有原料来源广泛, 成本低廉, 加工难度小等优点, 易于制备及重复, 可在涂层腐蚀破损时及时形成新的保护能力从而有效解决常规涂层腐蚀环境下防护性能低的技术问题。

基于钙盐的镁合金表面耐腐蚀自修复涂层的制备方法

技术领域

本发明属于材料表面处理技术，涉及一种自修复涂层及其制备方法。

背景技术

5 镁合金及其合金由于其资源丰富及可回收利用这一特点，而被广泛地利用，是未来制造业“轻量化”的重要发展方向。镁合金具有很多优点，比如密度小，比强度比刚度高，良好的电磁屏蔽性以及良好的铸造性和尺寸稳定性。但是镁合金及其合金的电极电位较负，耐腐蚀性较差，因此只有运用合适的表面处理方法来使得它们满足使用过程中的腐蚀防护性能要求。传统的表面处理方法如镀膜，沉积膜或化学转化膜等存在处理较复杂，对试样表面要求
10 较高，生成的膜层存在缺陷而使得使用受到限制。在这种条件下，通过在电解液中阳极火花放电生成氧化膜的表面处理技术迎来了发展的契机。

微弧氧化作为目前最为先进的表面处理技术之一，已经被广泛地运用于镁铝钛等金属及其合金上，为这些合金在航空、海洋中的使用以及各种零部件生产等提供了更好的耐腐蚀性能。但是微弧氧化技术也存在一定的缺陷，其由于制备过程中火花放电导致的高孔隙率降低了其在长周期腐蚀环境中的使用。以微弧氧化膜为底层制备的自修复涂层可较大幅度地提高
15 微弧氧化膜的耐蚀性，因此受到了极大的关注。自修复涂层的修复机理是涂层在腐蚀作用下破损时，缓蚀剂从载体中释放并填补在腐蚀处，从而达到修复涂层的目的。

发明内容

鉴于上述的分析，本发明旨在提供一种基于钙盐的镁合金表面耐腐蚀自修复涂层及其制
20 备方法，解决了现有技术中镁合金及其合金耐蚀性能较差及传统表面处理技术提供的腐蚀防护作用有限的问题。

为解决上述问题，本发明主要是通过以下技术方案实现的：

一种基于钙盐的镁合金表面耐腐蚀自修复涂层的制备方法，包括如下步骤：

25 (1) 配置电解液：按生长氧化层的镁合金种类及所需要氧化层的成分种类配置微弧氧化电解液；

(2) 生成微弧氧化膜：将需要生长氧化膜的金属基体作为阳极，石墨板作为阴极，置于步骤(1)得到的微弧氧化电解液中；根据需要生长氧化层的金属基体工件大小，调节阴阳两极的间距在 10-1000mm；所述微弧氧化采用直流脉冲电源，选择恒压或者恒流模式，恒流模式电流密度为 1-10A/dm²，恒压模式下输出电压为 200-600V，调控脉冲频率为 50-5000Hz，
30 脉冲占空比为 10%-70%；

(3) 制备自修复层：按自修复层的成分种类配置钙盐溶液，所述钙盐溶液包括钙盐和缓蚀剂，pH 值在 3-6，钙盐浓度为 30-120g/L；将步骤(2)制得有微弧氧化膜的镁合金浸泡在钙盐溶液中通过沉积反应制备膜层，制备时的温度为 40-80℃，制备时间为 10min-60min。

进一步地，步骤(3)的钙盐溶液中的缓蚀剂为对相应镁合金有效的缓蚀剂中的一种或

两种以上，其浓度为 0.01 mol/L。

进一步地，步骤（3）所述钙盐溶液中钙盐为硝酸钙、硫酸钙、磷酸二氢钙中的一种或两种以上的混合。

进一步地，步骤（1）所述微弧氧化电解液包括硅酸盐电解液体系、磷酸盐电解液体系、
5 铝酸盐电解液体系或碳酸盐电解液体系。

优选的，硅酸盐电解液体系包括硅酸盐 20g/L、氟化物 4g/L 和调节碱金属氢氧化物 pH 值至 12 的水溶液。

优选的，磷酸盐电解液体系包括磷酸盐 30g/L、氟化物 4g/L 和调节碱金属氢氧化物调节 pH 值至 12 的水溶液。

10 优选的，步骤（3）所述的钙盐溶液包括硝酸钙 60g/L、对合金有效的缓蚀剂 0.01 mol/L 以及用硝酸调节 pH 值至 3。

优选的，所述金属基体包括所有种类的镁合金。

与现有技术相比，本发明的优点在于：

本发明提供的自修复涂层由于沉积层的存在拥有较为致密的膜层与较低的孔隙率，可有效
15 效抵御腐蚀环境下腐蚀介质的侵蚀。通过制备过程中添加缓蚀剂，可以使微弧氧化膜孔洞中负载缓蚀剂，在腐蚀出现时缓蚀剂可及时在腐蚀处聚集，自修复方式灵敏，启动修复及时。膜层厚度及结构均匀，不存在膜层部分缺陷处优先被击穿的问题，同时膜层与基体结合力强，抗外力破坏的能力强。膜层的制备较为简单，对设备要求较低，易于大规模生产以及复杂工件的制备。

20 附图说明

图 1 为本发明提供的自修复涂层中氧化层部分的制备过程。

图 2 为本发明提供的自修复涂层中自修复层层部分的制备过程。

图 3 为本发明提供的自修复涂层示意图。

图 4 为本发明实施例 1 的自修复涂层腐蚀实验结果图。

25 图中：1 微弧氧化电源；2 用作微弧氧化阴极的石墨板；3 待制备微弧氧化膜的金属样品（金属基体）；4 微弧氧化的电解液；5 用于封孔后处理的添加了缓蚀剂的酸性钙盐溶液；6 含微弧氧化膜的金属样品；7 加热装置；8 制备的膜层；9 膜层中负载的缓蚀剂；10 未经过封孔后处理的微弧氧化样品经过 30 天盐雾腐蚀后的形貌；11 经过添加了缓蚀剂的酸性钙盐溶液封孔后处理的微弧氧化样品经过 30 天盐雾腐蚀后的形貌。

30 具体实施方式

下面结合附图来具体描述本发明的优选实施例，其中，附图构成本申请一部分，并与本发明的实施例一起用于阐释本发明的原理。

本发明所提供了一种基于钙盐的镁合金表面耐腐蚀自修复涂层，如图 3 所示，待制备微弧氧化膜的金属样品（金属基体）3 表面为制备的膜层 8，制备的膜层 8 包括生长于镁合金基底

表面的氧化层与沉积于氧化层表面的自修复层。其中，所述氧化层采用电解液通过微弧氧化在待制备微弧氧化膜的金属样品(金属基体)3 表面制得，所述自修复层采用钙盐溶液在酸性条件下加入膜层中负载的缓蚀剂 9 沉积于氧化层表面制成。

本发明所提供的一种自修复涂层的制备方法，如图 1 至 2 所示，使用电解液在镁合金表面通过微弧氧化制备一层氧化层，之后在酸性含有钙盐与缓蚀剂的溶液中制备自修复层。

如图 1 所示，自修复涂层中氧化层部分的制备装置，主要包括：微弧氧化电源 1、用作微弧氧化阴极的石墨板 2、待制备微弧氧化膜的金属样品(金属基体)3、微弧氧化的电解液 4，用作微弧氧化阴极的石墨板 2 插设于微弧氧化的电解液 4，待制备微弧氧化膜的金属样品(金属基体)3 置于微弧氧化的电解液 4 内，用作微弧氧化阴极的石墨板 2、待制备微弧氧化膜的金属样品(金属基体)3 分别通过导线连接微弧氧化电源 1 的负极和正极。

如图 2 所示，自修复涂层中自修复层层部分的制备装置，主要包括：用于封孔后处理的添加了缓蚀剂的酸性钙盐溶液 5、含微弧氧化膜的金属样品 6、加热装置 7，用于封孔后处理的添加了缓蚀剂的酸性钙盐溶液 5 置于容器内，含微弧氧化膜的金属样品 6 置于用于封孔后处理的添加了缓蚀剂的酸性钙盐溶液 5 内，所述容器置于加热装置 7 中，通过加热装置 7 对所述容器内用于封孔后处理的添加了缓蚀剂的酸性钙盐溶液 5 进行加热（如：水浴加热等）。

与现有的技术相比，本发明提供的自修复层在腐蚀环境中具有较好的防护作用，作为工件既有以下优点：(a) 较为致密的膜层与较低的孔隙率；(b) 膜层中负载缓蚀剂，在腐蚀出现时缓蚀剂可及时在腐蚀处聚集，自修复方式灵敏，启动修复及时；(c) 可实现一个区域多次修复及多个区域同时修复，自修复方式灵敏，启动修复及时；(d) 膜层厚度及结构均匀；(e) 膜层与基体结合力强，抗外力破坏的能力强；(f) 膜层的制备较为简单，对设备要求较低，易于大规模生产以及复杂工件的制备。

根据本发明所提供的工艺，无论金属阳极是何种镁合金，均能在其表面成功制备膜层。

根据本发明所提供的工艺，微弧氧化需调控的主要参数为电解液中各成分的浓度，pH 值及微弧氧化过程中的电参数。

根据本发明所提供的工艺，自修复层制备需调控的主要参数为溶液中各成分的浓度，pH 值及制备过程中的温度及制备时间。

根据本发明所提供的工艺，本发明的目的可通过如下关键步骤实现：

(1) 根据生长氧化层的镁合金种类及所需要氧化层的成分种类配置微弧氧化生长电解液；

(2) 根据需要生长氧化层的金属基体工件的大小调节阴阳两极的间距在 10-1000mm；

(3) 微弧氧化过程选择恒压或者恒流模式，恒流模式电流密度为 $1-10\text{A}/\text{dm}^2$ ，恒压模式下输出电压为 200-600V，调控脉冲频率为 50-5000Hz，脉冲占空比为 10%-70%；

(4) 根据所需要自修复层的成分种类配置钙盐溶液，pH 值在 3-6，将有微弧氧化膜的金属浸泡在溶液中通过沉积反应制备膜层，制备时的温度为 $40-80^{\circ}\text{C}$ ，制备时间为

10min-60min。

为使本发明的目的、方法方案和优点更加清楚明了，下面结合具体实施方式，对本发明进一步详细说明。

实施例 1:

5 本实例中通过在镁合金表面采用电解液通过微弧氧化及在含钙盐与缓蚀剂的酸性溶液中沉积制成。按以下步骤实施：

步骤一：选择 AM50 镁合金作为基体材料，配置微弧氧化生长电解液成分为：硅酸钠 20g/L、氟化钾 4g/L，氢氧化钠调节 pH 值至 12；

10 步骤二：将需要生长氧化膜的金属基体作为阳极，石墨板作为阴极，调节阴阳两极的间距为 200 mm；

步骤三：选择恒流模式，电流密度为 2 A/dm^2 ，调控脉冲频率为 300 Hz，脉冲占空比为 30%；

15 步骤四：配置酸性钙盐溶液成分为：硝酸钙 30g/L，巴比妥酸 0.01 mol/L，硝酸调节 pH 值在 3，将有微弧氧化膜的金属浸泡在溶液中通过沉积反应制备膜层，制备时的温度为 50℃，制备时间为 30min。

如图 4 所示，未经过封孔后处理的微弧氧化样品经过 30 天盐雾腐蚀后的形貌 10 以及经过添加了缓蚀剂的酸性钙盐溶液封孔后处理的微弧氧化样品经过 30 天盐雾腐蚀后的形貌 11。由图 4 可以看出，本发明制备的自修复涂层可在涂层腐蚀破损时及时形成新的保护能力从而有效解决常规涂层腐蚀环境下防护性能低的技术问题。

20 实施例 2:

本实例中通过在镁合金表面采用电解液通过微弧氧化及在含钙盐与缓蚀剂的酸性溶液中沉积制成。按以下步骤实施：

步骤一：选择 AM50 镁合金作为基体材料，配置微弧氧化生长电解液成分为：硅酸钠 20g/L、氟化钾 4g/L，氢氧化钠调节 pH 值至 12；

25 步骤二：将需要生长氧化膜的金属基体作为阳极，石墨板作为阴极，调节阴阳两极的间距为 200 mm；

步骤三：选择恒压模式，电压值为 450 V，调控脉冲频率为 300 Hz，脉冲占空比为 30%；

30 步骤四：配置酸性钙盐溶液成分为：硝酸钙 30g/L，巴比妥酸 0.01 mol/L，硝酸调节 pH 值在 3，将有微弧氧化膜的金属浸泡在溶液中通过沉积反应制备膜层，制备时的温度为 50℃，制备时间为 60min。

实施例 3:

本实例中通过在镁合金表面采用电解液通过微弧氧化及在含钙盐与缓蚀剂的酸性溶液中沉积制成。按以下步骤实施：

步骤一：选择 AZ91D 镁合金作为基体材料，配置微弧氧化生长电解液成分为：硅酸钠

20g/L、氟化钾 4g/L，氢氧化钠调节 pH 值至 12；

步骤二：将需要生长氧化膜的金属基体作为阳极，石墨板作为阴极，调节阴阳两极的间距为 200 mm；

5 步骤三：选择恒流模式，电流密度为 2 A/dm^2 ，调控脉冲频率为 300 Hz，脉冲占空比为 30%；

步骤四：配置酸性钙盐溶液成分为：硝酸钙 60g/L，十二烷基硫酸钠 0.01 mol/L，硝酸调节 pH 值在 3，将有微弧氧化膜的金属浸泡在溶液中通过沉积反应制备膜层，制备时的温度为 80°C ，制备时间为 30min。

实施例 4：

10 本实例中通过在镁合金表面采用电解液通过微弧氧化及在含钙盐与缓蚀剂的酸性溶液中沉积制成。按以下步骤实施：

步骤一：选择 AZ91D 镁合金作为基体材料，配置微弧氧化生长电解液成分为：硅酸钠 20g/L、氟化钾 4g/L，氢氧化钠调节 pH 值至 12；

15 步骤二：将需要生长氧化膜的金属基体作为阳极，石墨板作为阴极，调节阴阳两极的间距为 200 mm；

步骤三：选择恒压模式，电压值为 450 V，调控脉冲频率为 300 Hz，脉冲占空比为 30%；

步骤四：配置酸性钙盐溶液成分为：硝酸钙 60g/L，十二烷基硫酸钠 0.01 mol/L，硝酸调节 pH 值在 3，将有微弧氧化膜的金属浸泡在溶液中通过沉积反应制备膜层，制备时的温度为 50°C ，制备时间为 60min。

20 实施例 5：

本实例中通过在镁合金表面采用电解液通过微弧氧化及在含钙盐与缓蚀剂的酸性溶液中沉积制成。按以下步骤实施：

步骤一：选择 MB8 镁合金作为基体材料，配置微弧氧化生长电解液成分为：硅酸钠 20g/L、氟化钾 4g/L，氢氧化钠调节 pH 值至 12；

25 步骤二：将需要生长氧化膜的金属基体作为阳极，石墨板作为阴极，调节阴阳两极的间距为 200 mm；

步骤三：选择恒压模式，电压值为 450 V，调控脉冲频率为 300 Hz，脉冲占空比为 30%；

30 步骤四：配置酸性钙盐溶液成分为：硝酸钙 60g/L，巴比妥酸 0.01 mol/L，硝酸调节 pH 值在 3，将有微弧氧化膜的金属浸泡在溶液中通过沉积反应制备膜层，制备时的温度为 80°C ，制备时间为 30min。

实施例 6：

本实例中通过在镁合金表面采用电解液通过微弧氧化及在含钙盐与缓蚀剂的酸性溶液中沉积制成。按以下步骤实施：

步骤一：选择 AM50 镁合金作为基体材料，配置微弧氧化生长电解液成分为：磷酸三钠

20g/L、氟化钾 4g/L，氢氧化钠调节 pH 值至 12；

步骤二：将需要生长氧化膜的金属基体作为阳极，石墨板作为阴极，调节阴阳两极的间距为 200 mm；

5 步骤三：选择恒流模式，电流密度为 2 A/dm^2 ，调控脉冲频率为 300 Hz，脉冲占空比为 30%；

步骤四：配置酸性钙盐溶液成分为：硝酸钙 30g/L，十二烷基硫酸钠 0.01 mol/L，硝酸调节 pH 值在 3，将有微弧氧化膜的金属浸泡在溶液中通过沉积反应制备膜层，制备时的温度为 50℃，制备时间为 60min。

实施例 7：

10 本实例中通过在镁合金表面采用电解液通过微弧氧化及在含钙盐与缓蚀剂的酸性溶液中沉积制成。按以下步骤实施：

步骤一：选择 AM50 镁合金作为基体材料，配置微弧氧化生长电解液成分为：磷酸三钠 20g/L、氟化钾 4g/L，氢氧化钠调节 pH 值至 12；

15 步骤二：将需要生长氧化膜的金属基体作为阳极，石墨板作为阴极，调节阴阳两极的间距为 200 mm；

步骤三：选择恒压模式，电压值为 450 V，调控脉冲频率为 300 Hz，脉冲占空比为 30%；

步骤四：配置酸性钙盐溶液成分为：硝酸钙 30g/L，十二烷基硫酸钠 0.01 mol/L，硝酸调节 pH 值在 3，将有微弧氧化膜的金属浸泡在溶液中通过沉积反应制备膜层，制备时的温度为 50℃，制备时间为 30min。

20 实施例 8：

本实例中通过在镁合金表面采用电解液通过微弧氧化及在含钙盐与缓蚀剂的酸性溶液中沉积制成。按以下步骤实施：

步骤一：选择 AZ91 镁合金作为基体材料，配置微弧氧化生长电解液成分为：磷酸三钠 20g/L、氟化钾 4g/L，氢氧化钠调节 pH 值至 12；

25 步骤二：将需要生长氧化膜的金属基体作为阳极，石墨板作为阴极，调节阴阳两极的间距为 200 mm；

步骤三：选择恒压模式，电压值为 450 V，调控脉冲频率为 300 Hz，脉冲占空比为 30%；

30 步骤四：配置酸性钙盐溶液成分为：硝酸钙 60g/L，水杨酸钠 0.01 mol/L，硝酸调节 pH 值在 3，将有微弧氧化膜的金属浸泡在溶液中通过沉积反应制备膜层，制备时的温度为 50℃，制备时间为 60min。

实施例 9：

本实例中通过在镁合金表面采用电解液通过微弧氧化及在含钙盐与缓蚀剂的酸性溶液中沉积制成。按以下步骤实施：

步骤一：选择 MB8 镁合金作为基体材料，配置微弧氧化生长电解液成分为：六偏磷酸

钠 20g/L、氟化钾 4g/L，氢氧化钠调节 pH 值至 12；

步骤二：将需要生长氧化膜的金属基体作为阳极，石墨板作为阴极，调节阴阳两极的间距为 200 mm；

步骤三：选择恒压模式，电流密度为 2 A/dm^2 调控脉冲频率为 300 Hz，脉冲占空比为 30%；

- 5 步骤四：配置酸性钙盐溶液成分为：硝酸钙 60g/L，水杨酸钠 0.01 mol/L，硝酸调节 pH 值在 3，将有微弧氧化膜的金属浸泡在溶液中通过沉积反应制备膜层，制备时的温度为 80°C ，制备时间为 30min。

实施例 10：

- 10 本实例中通过在镁合金表面采用电解液通过微弧氧化及在含钙盐与缓蚀剂的酸性溶液中沉积制成。按以下步骤实施：

步骤一：选择 MB8 镁合金作为基体材料，配置微弧氧化生长电解液成分为：六偏磷酸钠 20g/L、氟化钾 4g/L，氢氧化钠调节 pH 值至 12；

步骤二：将需要生长氧化膜的金属基体作为阳极，石墨板作为阴极，调节阴阳两极的间距为 200 mm；

- 15 步骤三：选择恒流模式，电流密度为 2 A/dm^2 调控脉冲频率为 300 Hz，脉冲占空比为 30%；

步骤四：配置酸性钙盐溶液成分为：硝酸钙 30g/L，水杨酸钠 0.01 mol/L，硝酸调节 pH 值在 3，将有微弧氧化膜的金属浸泡在溶液中通过沉积反应制备膜层，制备时的温度为 80°C ，制备时间为 60min。

权利要求

1.一种基于钙盐的镁合金表面耐腐蚀自修复涂层的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 配置电解液：根据生长氧化层的镁合金种类及所需要氧化层的成分种类配置微弧氧化电解液；

(2) 生成微弧氧化膜：①设计阴阳极：将需要生长氧化膜的金属基体作为阳极，石墨板作为阴极，置于步骤(1)得到的微弧氧化电解液中，根据需要生长氧化层的金属基体工件的大小调节阴阳两极的间距在 10-1000mm；②调节微弧氧化的电参数：所述微弧氧化采用直流脉冲电源，选择恒压或者恒流模式，恒流模式电流密度为 $1-10\text{A}/\text{dm}^2$ ，恒压模式下输出电压为 200-600V，调控脉冲频率为 50-5000Hz，脉冲占空比为 10%-70%；

(3) 制备自修复层：根据所需要自修复层的成分种类配置钙盐溶液，所述钙盐溶液包括钙盐和缓蚀剂，pH 值在 3-6，钙盐浓度为 30-120g/L；将步骤(2)制得有微弧氧化膜的镁合金浸泡在钙盐溶液中通过沉积反应制备膜层，制备时的温度为 40-80℃，制备时间为 10min-60min。

2.根据权利要求 1 所述的基于钙盐的镁合金表面耐腐蚀自修复涂层的制备方法，其特征在于，步骤(3)的钙盐溶液中的缓蚀剂为对相应镁合金有效的缓蚀剂中的一种或两种以上，其浓度为 0.01 mol/L。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的基于钙盐的镁合金表面耐腐蚀自修复涂层的制备方法，其特征在于，步骤(3)所述钙盐溶液中钙盐为硝酸钙、硫酸钙、磷酸二氢钙中的一种或两种以上的混合。

4.根据权利要求 1 或 2 所述的基于钙盐的镁合金表面耐腐蚀自修复涂层的制备方法，其特征在于，步骤(1)所述微弧氧化电解液包括硅酸盐电解液体系、磷酸盐电解液体系、铝酸盐电解液体系或碳酸盐电解液体系。

5.根据权利要求 4 所述的基于钙盐的镁合金表面耐腐蚀自修复涂层的制备方法，其特征在于，硅酸盐电解液体系为包括硅酸盐 20g/L、氟化物 4g/L 和碱金属氢氧化物调节 pH 值至 12 的水溶液。

6.根据权利要求 4 所述的基于钙盐的镁合金表面耐腐蚀自修复涂层的制备方法，其特征在于，磷酸盐电解液体系为包括磷酸盐 30g/L、氟化物 4g/L 和碱金属氢氧化物调节 pH 值至 12 的水溶液。

7.根据权利要求 1 所述的基于钙盐的镁合金表面耐腐蚀自修复涂层的制备方法，其特征在于，步骤(3)所述的钙盐溶液包括硝酸钙 60g/L、对合金有效的缓蚀剂 0.01 mol/L 以及用硝酸调节 pH 值至 3。

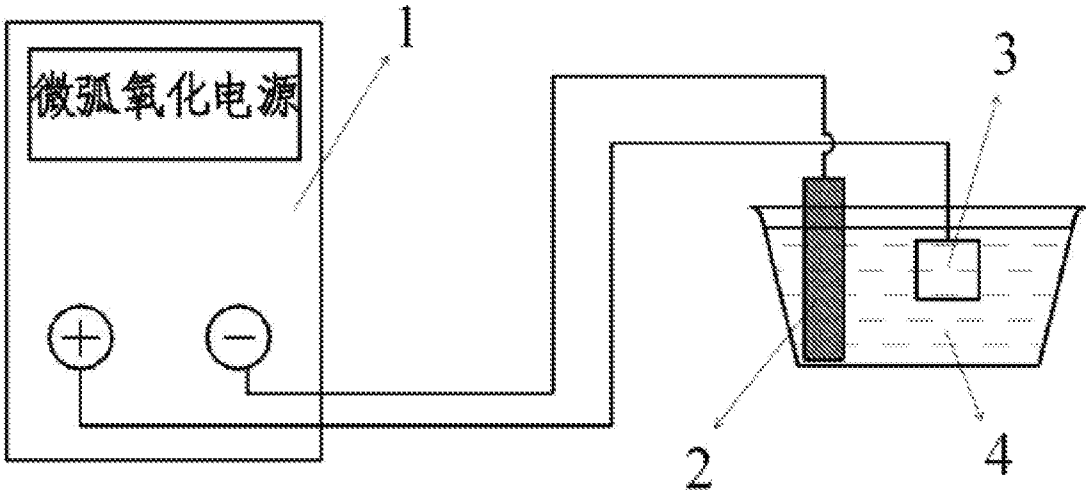


图 1

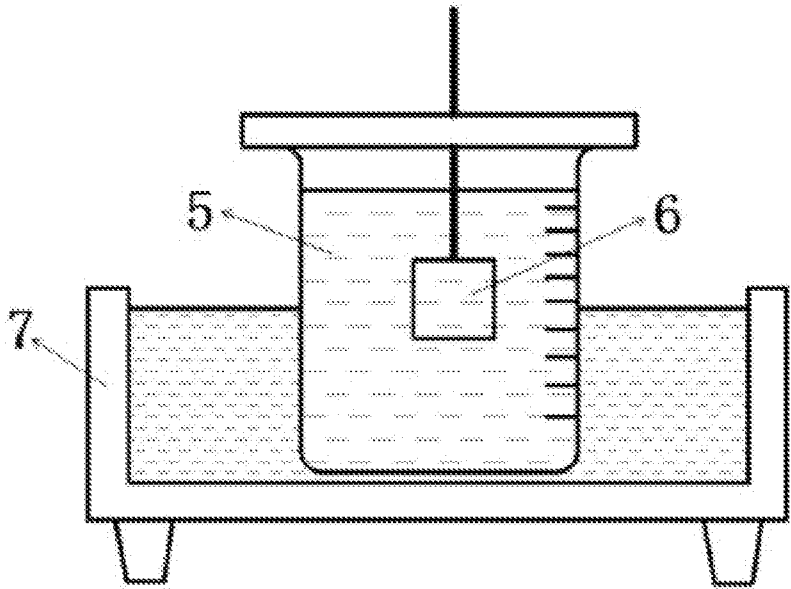


图 2

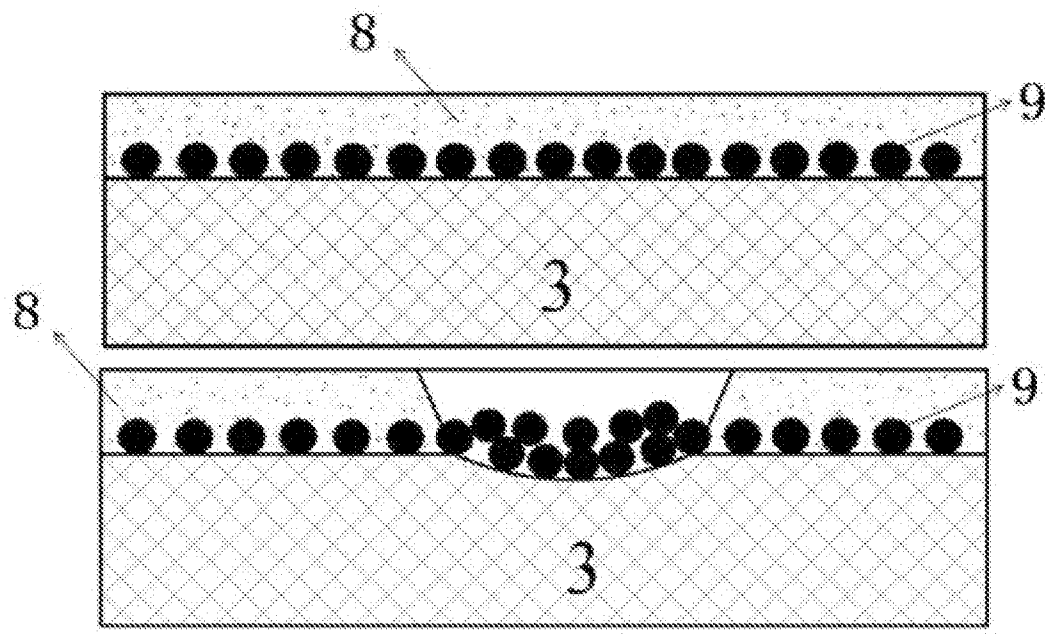


图 3

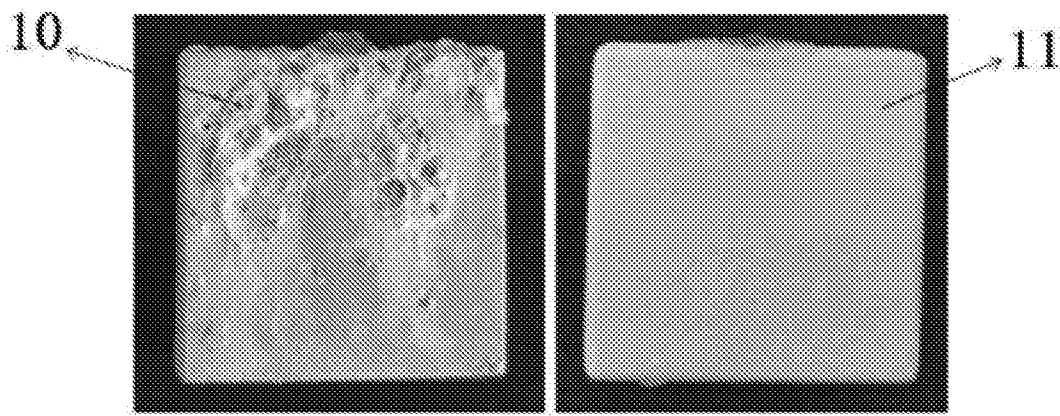


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/088600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D 11/30(2006.01)i; C23C 22/57(2006.01)i; C23C 28/04(2006.01)i; C25D 11/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D11, C23C22, C23C28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; DWPI; CNKI; SIPOABS; ISI: C12H25SO4, 沉积, 椰油醇, C7H5O3Na, 自修复, 膜, 微弧氧化, 月桂醇, 硝酸钙, 硫酸钙, 巴比妥, CaSO4, 丙二酰脲, 嘧啶三酮, 钙盐, 十二烷基硫酸钠, H2PO4, 磷酸二氢钙, 缓蚀剂, Ca, 钙, Mg, 耐蚀, SDS, NO3, 镁, 水杨酸钠; self, heal+, seal+, pore, inhibit+, calcium, magnesium, barbituric, lauryl, dodecyl, sulfate, sulphate, salicylate, salicylicum

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109680319 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 26 April 2019 (2019-04-26) see claims 1-7	1-7
X	LIU, Dan et al. "Self-Healing Coating Prepared by Loading Interphase Inhibitors into MAO Coating of AM60 Mg Alloy" <i>Journal of The Electrochemical Society</i> , Vol. 165, No. 7, 23 May 2018 (2018-05-23), see p. C413, Experimental, and pp. C420 and C421, Conclusions	1-7
X	GNEDENKOV, A. S. et al. "Protective Properties of inhibitor-containing composite coatings on a Mg alloy" <i>Corrosion Science</i> , Vol. 102, 21 October 2015 (2015-10-21), see p. 349, Experimental	1-7
A	CN 108914190 A (THE INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 30 November 2018 (2018-11-30) see entire document	1-7
A	CN 107190302 A (THE INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 22 September 2017 (2017-09-22) see entire document	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2019

Date of mailing of the international search report

28 November 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/088600**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104694994 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 10 June 2015 (2015-06-10) see entire document	1-7
A	CN 102304746 A (JIAMUSI UNIVERSITY) 04 January 2012 (2012-01-04) see entire document	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/088600

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109680319	A	26 April 2019	None			
CN	108914190	A	30 November 2018	None			
CN	107190302	A	22 September 2017	CN	107190302	B	26 February 2019
CN	104694994	A	10 June 2015	CN	104694994	B	20 June 2017
CN	102304746	A	04 January 2012	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/088600

A. 主题的分类

C25D 11/30(2006.01)i; C23C 22/57(2006.01)i; C23C 28/04(2006.01)i; C25D 11/24(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C25D11, C23C22, C23C28

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT; DWPI; CNKI; SIP0ABS; ISI; C12H25S04, 沉积, 椰油醇, C7H503Na, 自修复, 膜, 微弧氧化, 月桂醇, 硝酸钙, 硫酸钙, 巴比妥, CaS04, 丙二酰脲, 嘧啶三酮, 钙盐, 十二烷基硫酸钠, H2P04, 磷酸二氢钙, 缓蚀剂, Ca, 钙, Mg, 耐蚀, SDS, NO3, 镁, 水杨酸钠; self, heal+, seal+, pore, inhibit+, calcium, magnesium, barbituric, lauryl, dodecyl, sulfate, sulphate, salicylate, salicylicum

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 109680319 A (东北大学) 2019年 4月 26日 (2019 - 04 - 26) 参见权利要求1-7	1-7
X	Dan Liu等. "Self-Healing Coating Prepared by Loading Interphase Inhibitors into MAO Coating of AM60 Mg Alloy" Journal of The Electrochemical Society, 第165卷, 第7期, 2018年 5月 23日 (2018 - 05 - 23), 参见第C413页 Experimental, 第C420-C421页Conclusions	1-7
X	A. S. Gnedenkov等. "Protective Properties of inhibitor-containing composite coatings on a Mg alloy" Corrosion Science, 第102卷, 2015年 10月 21日 (2015 - 10 - 21), 参见第349页 Experimental	1-7
A	CN 108914190 A (中国科学院金属研究所) 2018年 11月 30日 (2018 - 11 - 30) 参见全文	1-7
A	CN 107190302 A (中国科学院金属研究所) 2017年 9月 22日 (2017 - 09 - 22) 参见全文	1-7

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 11月 22日

国际检索报告邮寄日期

2019年 11月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

曹东方

电话号码 86-(010)-62084555

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104694994 A (哈尔滨工业大学) 2015年 6月 10日 (2015 - 06 - 10) 参见全文	1-7
A	CN 102304746 A (佳木斯大学) 2012年 1月 4日 (2012 - 01 - 04) 参见全文	1-7

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/088600

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109680319	A	2019年 4月 26日	无	
CN	108914190	A	2018年 11月 30日	无	
CN	107190302	A	2017年 9月 22日	CN 107190302	B 2019年 2月 26日
CN	104694994	A	2015年 6月 10日	CN 104694994	B 2017年 6月 20日
CN	102304746	A	2012年 1月 4日	无	