[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C25D 9/06
C25D 11/30

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92105170.0

[45]授权公告日 2000 年 2 月 23 日

[11]授权公告号 CN 1049701C

[22]申请日 1992.6.26 [24]颁证日 2000.1.15
[21]申请号 92105170.0
[73]专利权人 技术应用集团股份有限公司
地址 美国北达科他州
[72]发明人 杜安·F·巴塔克
布赖恩·E·勒米厄
厄尔·R·伍尔西
[56]参考文献

DE3715663	1987.12. 3	C25D11/30
JP63277793	1988.11.15	C25D11/30
US4184926	1984. 1.22	C25D11/30
US4620904	1986.11. 4	C25D3/00

审查员 梁金奎

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 吴惠中

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 在含镁工件上形成改进了耐蚀性的镀层的方法及含镁工件

[57]摘要

揭示了一种用于镁和其合金的两步镀层法。第一步包括将镁工件浸渍在含 0.2 到 5 体积摩尔浓度的氟化铵、pH 为 5 到 8、温度为 40 到 100℃的无硅酸盐水溶液中。第二步是经过预处理的工件在 pH 至少为 12.5 的电解水溶液中、进行电化学处理，该电解水溶液由 2 到 12g/L 的水溶性氢氧化物，2 到 15g/L 的氟化物，该氟化物组分是从氟化物和氟硅酸盐构成的组群中选取，以及 5 到 30g/L 的硅酸盐所组成。该方法形成耐磨性和耐蚀性得到提高的优良镀层。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种在含镁工件上形成改进了耐蚀性的镀层的方法，其特征是包括:

(a) 用第一种无硅酸盐的、 pH 为 5 到 8 、温度为 40 到 100 ℃的水溶液处理工件，该溶液含 0.2 到 5 体积摩尔浓度的氟化铵，从而，以使工件表面产生一层基本连续的、含有金属铵氟化物的薄层，从而形成经过预处理的工件;

(b) 将经过预处理的工件置人第二种 pH 至少为 12.5 的电解水溶液中，该电解水溶液由:

(i) 2 到 12g/L 的水溶性碱金属氢氧化物，

(ii)2 到 15g/L 的水溶性氟化物，该水溶性氟化物的组分是从氟化物、氟硅酸盐及其混合物构成的组群中选取，以及

(iii) 5 到 30g/L 的碱金属硅酸盐所组成;

(c) 在电解溶液中，经过预处理的工件所构成的阳级和阴极之间形成至少约为 100 伏特的电位差，从而产生为 2 到 90mA/cm^2 的电流密度;

于是在工件上形成含氧化硅的镀层。

2.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于,(b)中的含氟化物的组分是从氟化钠、氟化钾、氢氟酸、氟化锂、氟化铷、氟化铯及其混合物构成的组群中选取。

3.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于,(b) 中的氟硅酸盐是从氟硅酸钾、氟硅酸钠、氟硅酸锂及其混合物构成的组群中选取。

4.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于,(b) 中的硅酸盐是从硅酸钾、硅酸钠、硅酸锂、及其混合物所构成的组群中选取。

5.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，第二种溶液的温度

为 5 到 30 ℃。

6.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于,(c)中的电位差为 200 到 400 伏特。

7.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，进一步包括阳极和阴极接上电源。

8.如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，电源是一种经整流的交流电源。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，经整流的交流电源是一种脉冲全波整流电源。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，进一步包括封接含氧化硅的镀层。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，该方法基本上不用铬(VI)。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，镀覆一种含镁的基片。

13. 一种具有改进了耐蚀性和耐磨性的含镁工件，其特征在于，该工件由含镁基片、金属铵氟化物组成的无硅酸盐的第一基层、以及由氧化硅和氧化镁组成的第二外层。

14. 如权利要求 13 所述的工件，其特征在于，金属铵氟化物包括氟化铵镁。

15. 如权利要求 13 所述的工件，其特征在于，附加的基层包括金属铵氧代氟化物。

16. 如权利要求 13 所述的工件，其特征在于，该工件基本上不含铬(VI)。

说　明　书

在含镁工件上形成改进了耐蚀性的镀层的方法及含镁工件

本发明涉及一种在镁合金上形成无机镀层的方法和采用这种方法得到的制品．本发明特别涉及一种方法，包括在一化学镀液中、于中性 pH 时，对由镁合金组成的工件进行预处理，接着在水溶液中对经过预处理的工件进行电解镀层．

镁作为结构材料的应用正在迅速增长．镁通常可和铝、锰、钍、锂、锡、锆、锌、稀土金属或其它合金合金化，从而增加其结构稳定性．这种镁合金常用在要求强度对重量比高的地方．合适的镁合金在高温时也可显示出它在超轻金属中具有最高的强度对重量比．另外，镁和稀土或钍的合金在高达 315 ℃或更高的温度时仍保持显著的强度．结构镁合金的装配可用多种常规方式进行，包括：铆接和栓接、电弧焊和电阻焊、钎焊、低温焊接和粘接．含镁工件用在飞机和宇航工业、军事装备、电子仪器、汽车的车身和零部件、手工工具以及材料加工中．尽管镁及其合金在许多化学物质存在中显示出良好的稳定性，但仍有进一步保护该类金属的需要，特别是在酸性环境中和在盐水条件下．因此，特别在航海应用中，必需提供一层镀层以保护金属不受侵蚀．

许多不同类型镁的镀层已得到发展和使用．最普通的镀层是用作底漆并产生一定防腐蚀作用的化学处理或转化镀层．化学和电化学两种方法用于镁表面的转化．对镁合金的表面处理最普通是用铬酸盐薄膜．这些经水合的、类似凝胶结构的聚铬酸盐薄膜提供了一种良好底漆的表面、但其防腐蚀性有限．

镁合金的阳极化电镀是一种为得到保护镀层的可供选用的电化学法. 至少有两种低电压阴极方法, DOW17 和 HAE 在工业上已得到应用. 然而, 由这些处理方法所提供的耐蚀性是有局限性的. DOW17 方法使用重铬酸钾, 这是一种有剧毒的并受到严格控制的铬(VI)化合物. 虽然在 HAE 法中阳极镀层的主组分是高锰酸钾, 但为了得到良好的耐蚀性, 必须把铬酸盐密封胶与这种镀层一起使用. 因此上述二种方法中无论哪一种, 为了得到所要求的耐蚀性镀层, 在整个的过程中必需使用铬(VI). 铬(VI)的使用意味着从这些过程中产生的废水处理是一个重要问题.

新近, 已经发展了金属和类似陶瓷的镀层. 这些镀层可通过无电方法或电化学法生成. 众所周知的是在镀层形成中用化学还原剂来使镍化学沉积在镁和镁合金上. 但是, 该法也导致产生大量有危害性的受重金属污染的废水, 在该废水被排放之前必须进行处理. 电化学镀层法可被用于制造金属和非金属镀层. 金属镀层法仍面临着产生受重金属污染的废水问题.

已经发展的非金属镀层法部分地克服包括了受重金属污染的废水等问题. Kozak 在美国专利 No.4,184,926 中揭示了一种在镁及其合金上形成抗蚀镀层的两步法. 第一步是用氢氟酸在室温下对镁的工件片进行, 酸性化学浸洗或处理, 以在金属表面形成一层氟-镁层. 第二步包括在含有碱金属硅酸盐和碱金属氢氧化物的溶液中对工件片进行电化学镀层. 施加于电极的电压 150-300 伏, 并且在电镀槽中的电流密度保持在 50-200mA/cm^2. 虽然本方法的第二步是在不含有氟化物的电化学电镀槽中进行时, 但本方法的第一步却是一个直接酸浸洗步骤. 本方法的试验表明需要增强耐蚀性和镀层的完整性.

Kozak 在美国专利 No.4,620,904 中揭示了一种用含碱金属硅

酸盐、碱金属氧化物和氟化物的电镀液来电镀镁工件的一步法. 该电镀液保持温度为 5-70 ℃, pH 为 12-14 . 该电化学镀层是在 150-400 伏的电压下进行的. 本方法的试验也表明仍需要增强耐蚀性.

基于已有技术的经验, 需要一种对含镁工件进行镀层的方法, 该方法产生一种耐蚀性得到提高的均匀镀层. 此外, 需要一种对装置要求低, 并且不产生受重金属污染的废水的更经济的镀层方法.

本发明揭示一种电镀含镁工件的方法. 该工件在含有 0.2 到 5 体积摩尔浓度氟化铵、 pH 为 5 到 8 、温度从 40 到 100 ℃的不含硅酸盐的水溶液中被预处理. 该预处理步骤清洗了工件, 并且在工件表面产生一层基本上连续的含氟化铵薄层, 从而形成经过预处理的工件. 接着, 经过预处理的工件浸渍具有在 pH 至少为 12.5 的含水电解液中, 该溶液由 2 到 12g/L 的水溶性氢氧化物, 2 到 15 g/L 的氟化物, 该氟化物的组分是从氟化物和氟硅酸盐构成的组群中选取, 以及 5 到 30g/L 的硅酸盐所组成. 在由经过预处理的工件所构成的阳极和也与电解溶液接触的阴极之间所产生的电位差至少为 100 伏, 从而产生 2 到 90mA/cm^2 的电流密度. 使用本方法, 在含镁的工件上形成含氧化硅的镀层.

本说明书和本权利要求书中使用的术语“含镁的工件”, 其含意是指表面全部或部分由金属镁或镁合金所组成的金属工件. 较好地是, 工件由金属镁或镁合金以及含足量的镁所构成. 更好的情况是, 工件至少由含 50wt-% 镁的富镁合金所构成, 以及最好的情况是, 工件至少由为 80wt-% 的镁所构成.

图 1 示出本发明的经镀层的含镁工件.

图 2 是本发明的方框图.

图 3 是本发明的电化学方法的示意图.

图 4 是含镁基片和按照本发明镀层的横截面的扫描电镜显微

照片.

图 1 示出已用本发明的方法镀层的含镁工件的横截面. 在图 1 中显示了带有含氟化铵第一层 12 和类似陶瓷的第二层 14 的含镁工件 10 . 层 12 和 14 的结合从而在含镁工件表面上形成耐蚀性镀层.

镀层包括类似陶瓷的、含有氧化硅和氧化镁的镀层. 图 2 示出用于制造这些经过镀层的工件的步骤. 首先, 未处理的工件 20 被置于化学镀液 22 中进行清洗, 并在工件上形成一层含氟化铵的镀层. 接着, 该工件在电化镀液 24 内被处理, 从而产生经过镀层的工件 26 .

化学镀液 22 是无硅酸盐的、且由氟化铵水溶液组成的. 较好的情况是, 该镀液在水中含 0.2 到 5 体积摩尔浓度的氟化铵, 更好的情况是, 含 0.3 到 2.0 体积摩尔浓度的氟化铵, 以及最好的情况是含 0.5 到 1.2 体积摩尔浓度的氟化铵. 反应条件示于下列表 I 中.

表 I

状态	较好的	更好的	最好的
pH	4-8	5-7	6-7
温度(℃)	40-100	55-90	70-85
时间(分)	15-60	30-45	30-40

如果镀液酸性太高或太热, 则氧化反应(浸蚀)发生得太剧烈, 而如果电镀液碱性太高或太冷, 则在工件上实际形成镀层的反应过程进行得太慢.

含镁工件在化学镀液中保持足够时间, 以清洗去工件表面上的杂质, 并且在含镁工件上形成一层基本上连续的含氟化铵基层. 这导致了形成用金属铵氟化物和/或金属铵氧代氟化物的无硅酸盐层进行镀层的含镁工件, 根据合金的性质, 大部分金属是镁. 在化学镀液中如滞留时间过短将引起含氟化物的基层不完全和/或含镁

工件的清洗不完全，最终导致降低电镀后工件的耐蚀性．如滞留时间过长，随着反应时间的增加，基层几乎没有多大改善，所以是不经济的．复盖在工件表面的基层在组分和厚度上大体是均匀的，并且为类似陶瓷的第二层提供了一个可沉积其上的极好的基面．含氟化物层的较好厚度为 1 到 2 微米．

我们不希望被局限于该理论上，由于第一化学镀液提供了一层与基片紧密结合并保护基片的基层，从而显示出第一化学镀液是很有用的，该基层与构成第二层的组分相容，并将第二层粘接于基片上．这也显示出由金属铵氟化物和氧代氟化物组成的基层是无硅酸盐的、并强有力地粘接于金属基片上．这还显示出这些化合物与构成第二层的组分的相容性确保了在其它化合物中，以对金属基片无明显浸蚀的均匀方式沉积氧化硅和氧化镁．

该基层对金属基片提供了一定的保护，但其不提供耐磨性和硬度，而耐磨性和硬度是由完全的、两层镀层所提供的．另一方面，如果含氧化硅层施于不首先沉积基层的金属基片上，则由于含氧化硅层和基片粘接不好，镀层的耐蚀性和耐磨性降低．

在化学镀液 22 和电化镀液 24 之间，经过预处理的工件较好地是用水彻底清洗，以除去任何未反应的氟化铵．这种清洗使电化镀液 24 避免了受污染．

然后，将经清洗和预处理后的工件进行如图 3 中的电化学镀层过程．电化镀液 26 由含 2 到 12g/L 的可溶性氢氧化物化合物的电解水溶液，2 到 15g/L 的可溶性氟化物，该可溶性氟化物是从氟化物和氟硅酸盐构成的组群中选取，以及 5 到 30g/L 的硅酸盐所组成．较好的氢氧化物包括碱金属氢氧化物．更好的碱金属是锂、钠或钾，而最好的氢氧化物是氢氧化钾．

含氟化物是化合物可以是诸如碱金属氟化物之类的氟化物，

例如氟化锂、氟化钠和氟化钾，或者是诸如氟化氢或二氟化铵之类的酸性氟化物．也可使用诸如氟硅酸钾或氟硅酸钠之类的氟硅酸盐．较好的含氟化物的化合物是包括碱金属氟化物、碱金属氟硅酸盐、氟化氢及其它们的混合物．最好的含氟化物的化合物包括氟化钾．

电化镀液也含硅酸盐．有用的硅酸盐包括碱金属硅酸盐和/或碱金属氟硅酸盐．更好的硅酸盐包括硅酸锂、硅酸钠或硅酸钾，而最好的硅酸盐是硅酸钾．一个有用的来源是可向费城石英公司(Philadelphia Quartz CO.)购买到商品名为 KASIL30° 玻美(Baum'e)的硅酸钾浓缩溶液(水中含 20wt%的 SiO_2).

电解水溶液的组成范围示于下列表 II 中.

表 II

组分	较好的	更好的	最好的
氢氧化物	2-12g/L	4-8 g/L	5-7 g/L
氟化物	2-15g/L	3-10g/L	8-10g/L
硅酸盐	5-30g/L	10-25 g/L	15-20 g/L

经预处理的工件 30 被浸渍在电化镀液 24 中作为阳极．含有电化镀液 24 的容器 32 可作为阴极使用．容器 32 可直接连接到整流器 36 上，而阳极可通过开关 34 连接到整流器 36 上．该整流器 36 整流从电压源 38 输入的电压，从而对电化镀液提供直流电源．整流器 36 和开关 34 可与微信息处理机的控制器 40 连接放置，以用于控制电化学组分．在较好情况下，该整流器提供脉动 DC 信号，以促使沉积过程.

较好的电化沉积过程的条件示于下列表III中.

表 III

参数	较好的	更好的	最好的
pH	12-14	12-13	12.5- 13
温度(℃)	5-30	10-25	10-20
时间(分)	5-80	15-60	20-30
电流密度(mA/cm^2)	2-90	5-70	10-50

这些反应条件使是形成的类似陶瓷的镀层在 80 分钟或更少时间内达到 40 微米厚度. 如电位差维持更长的时间将沉积出更厚的镀层. 然而, 从实际出发, 厚度 10 到 30 微米的镀层是较好的, 这可通过 10 到 30 分钟的镀层时间来获得.

按照上述方法得到的镀层是类似陶瓷状的, 并具有极好的耐蚀性、耐磨性和硬度特性. 尽管不希望局限于本理论, 但显示出这些性质是金属基片上镀层的结构和粘接性所产生的. 较好的镀层由熔融的氧化硅, 和氧化镁, 以及碱金属氧化物的混合物所组成.

本发明的镀层的粘接性比任何已知的商业化镀层显示出好得多. 这是由于在金属基片和镀层之间产生了互相密合的内表面. 通过互相密合的内表面, 这意味着内表面由镁、氧化镁、氧代氟化镁、氟化镁和氧化硅的连续介质组成的.

图 4 的扫描电镜显微照片中所示的是连续内表面, 金属基片 50 具有一个不规则表面, 以及一个面际边界, 该面际边界包括了在基片 50 表面上形成的含氟化铵基层 52 . 在基层 52 上形成的含氧化硅和氧化镁的薄层 54 显示出极好的完整性, 因此镀层 52 和 54 提供了优秀的耐蚀和耐磨表面.

耐磨性可按照联邦标准测试方法(Federal Test Method Std.)NO .141C, 方法(Method)6192.1 来测量. 按照本发明制取的厚度 1.27 到 2.54 厘米(0.5 到 1.0 mil)的镀层, 较好的情况是, 在 CS-17

研磨轮上使用 1.0Kg 负荷时，至少经受住 1,000 次磨损循环后才出现剥裸的金属基片．更好的情况是，在剥裸的金属基片出现以前，镀层将至少经受2,000次磨损循环，而最好的情况是，在CS-17研磨轮上使用1.0kg负荷时，镀层将至少经受4,000次磨损循环.

耐蚀性可按照ASTM标准测量．当用ASTM D1654的方法A和B 进行测定时，在这些测试中还包括盐雾试验(ASTM B117)．用方法 B 进行测试时，则按照本发明制得的镀层经在盐雾中 24 小时后在较好的情况下达到的额定等级至少为9．更好的情况是，经100小时后，镀层达到的额定等级至少为 9 ．而最好的情况是，在盐雾中经200小时后至少为9．

在按照本方法镀层含镁工件后，它们可作为具有极好的保护层和极好的耐磨性来使用，或者它们可用一种任选的保护涂层(例如涂料或密封胶)来进一步涂层.含氧化硅镀层的结构和形状很方便地允许使用对含镁工件能进一步提供耐蚀性或装饰特性的许多种附加的保护涂层．实际上，含氧化硅的镀层是一种具有极好耐蚀性，并在干湿条件下(例如浸水试验、 ASTM D3359 、试验方法 B)均予以极好粘接性的优良底漆．任选的保护镀层除漆层以外还可包括有机和无机组合物、以及其它装饰性和保护性有机镀层．作为任选的保护镀层可以使用任何一种与玻璃态和金属态表面有较好粘接性的漆层．具有代表性的是，作为一种外镀层使用的非限止性无机组合物，它包括附加的碱金属硅酸盐、磷酸盐、硼酸盐、钼酸盐和钒酸盐．具有代表性的非限止性有机外镀层包括诸如聚氟乙烯、聚氨基甲酸酯和聚乙二醇之类的聚合物．所添加的保护镀层材料将是本领域那些熟练人员所知道的．再一次强调，这些任选的保护镀层是不需获得极好的耐蚀性，它们的使用可获得装饰性或更一进提高镀层的保护质量.

在进一步应用任选的保护镀层之后，将产生极好的耐蚀性．按照本发明所制得的镀层，并具有任选的保护镀层，在用方法B 来测定时，较好的情况是在盐雾中经 700 小时后额定等级至少达到 8．更好的情况是，镀层经 700 小时后额定等级达到至少 9,而最好的情况是在盐雾中经 700 小时后额定等级至少为 10．

可使用下面包含最佳方式的特殊实施例来进一步展示本发明．这些实施例仅仅是为了展示本发明而不是用来限定本发明的范围．

实施例 I

将镁试片(AZ91D)浸渍在焦磷酸钠、硼酸钠和氟化钠水溶液中、在 70 ℃、 pH 为 10.5 的条件下清洗 5 分钟．接着把试片置于 70 ℃的 0.5M 氟化铵电镀液中 30 分钟．然后漂洗试片，并置于含硅酸盐的镀液中．该硅酸盐镀液是通过首先在 10L 水中溶解 50 克氢氧化钾来制备的．再将 200 毫升商品名为 KASIL 的硅酸钾浓缩物(20% w/w SiO_2)加入到上面溶液中．最后将 50 克氟化钾加入到上面溶液中．这样制得的镀液具有 pH 为 12.5 、含有氢氧化钾的浓度为 5g/L 、硅酸钾为 16g/L 和氟化钾为 5g/L ．接下来再将试片置入镀液中并与整流器的正极引线相接．不锈钢试片作为阴极并与能传送脉冲 DC 信号的整流器阴极引线相接．电压在 30 多秒内升到 150V，并且使电流调整至维持在 30mA/cm^2 的电流密度．经 30 分钟后，含氧化硅的镀层为 20 微米厚．

实施例 II -VIII

实施例 II -VIII是根据实施例 I 的方法、按下面表IV和 V 中所示的组分参数来进行制备的．

表 IV

化学镀液

实施例	NH_4F 浓度(M)	镀液温度(℃)	滞留时间(分)
II	1.0	70	30
III	1.5	60	30
IV	0.7	80	30
V	1.0	80	20
VI	1.0	70	30
VII	0.8	80	40
VIII	1.2	60	30

表 V

电化镀液(10L)

氢氧化物	硅酸钾浓缩物*	氟化物	镀液温度(℃)	pH	电流密度 mA/cm^2	留时间(分)
60g KOH	300ml	150g KF	20	12.8	40	30
70g KOH	200ml	100g NaF	20	12.9	60	25
60g NaOH	250ml	100g NaF	20	12.9	80	15
40g LiOH	200ml	100g KF	20	12.8	20	40
50g NaOH	300ml	80g NaF	20	12.9	50	30
60g KOH	200ml	100g KF	20	12.9	30	40
30g KOH 10g LiOH	250ml	120g KF	20	12.9	20	30

* 商品名为 KASIL (在水中含 20% w/w SiO_2)

对这些试片进行耐磨性试验(141C),其结果是在 CS-17 研磨轮上用 1.0kg 负荷时在金属基片出现剥裸前，至少经受了 2,000 次磨损

循环.

实施例IX

按实施例 1 镀层镁试片. 经干燥后, 以下列方式施予附加的镀层. 即将试片浸渍在 60 ℃的 12% 磷酸氢钾的溶液(pH=7.2)中 5 分钟. 漂洗并干燥试片, 以及经受盐雾 ASTM B117 试验. 试片在盐雾中经 700 小时后片达到的额定等极为 10 .

实施例X

按照实施例 I 和IX的经镀层的试片用一种酸性催化剂底漆上底漆, 并且再用一种高温瓷釉进行涂层. 然后将试片浸入渍在 38 ℃(100F)的水中达 4 天, 接着进行 ASTM D3359 中方法 B 的测试. 试片达到的额定等级为 5/5,这时观察不到镀层剥落的最高额定等级.

上述揭示的内容、实施例和数据示出这儿所揭示的本发明, 但其不应被不适当地用作限定本发明或权利要求书的范围. 因此, 在保留本发明的精神和范围的同时, 可做许多具体物和变动, 本发明总体上归属于后面所附的权利要求书中.

说　明　书　附　图

图　3

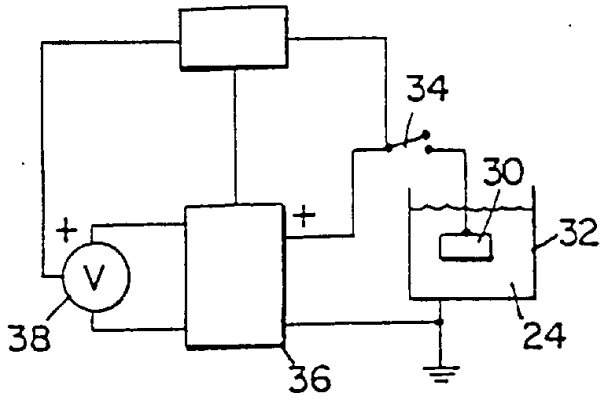


图　1

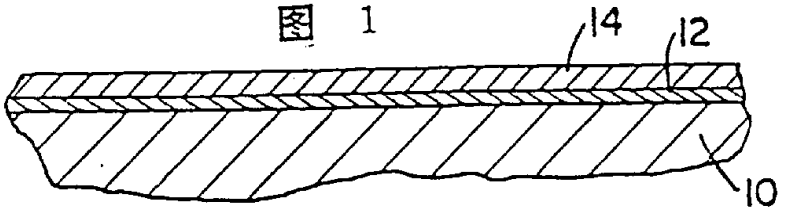
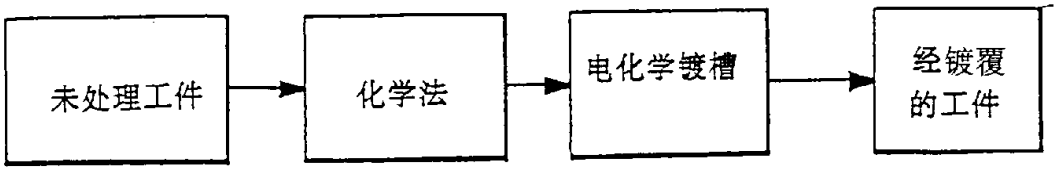


图　2



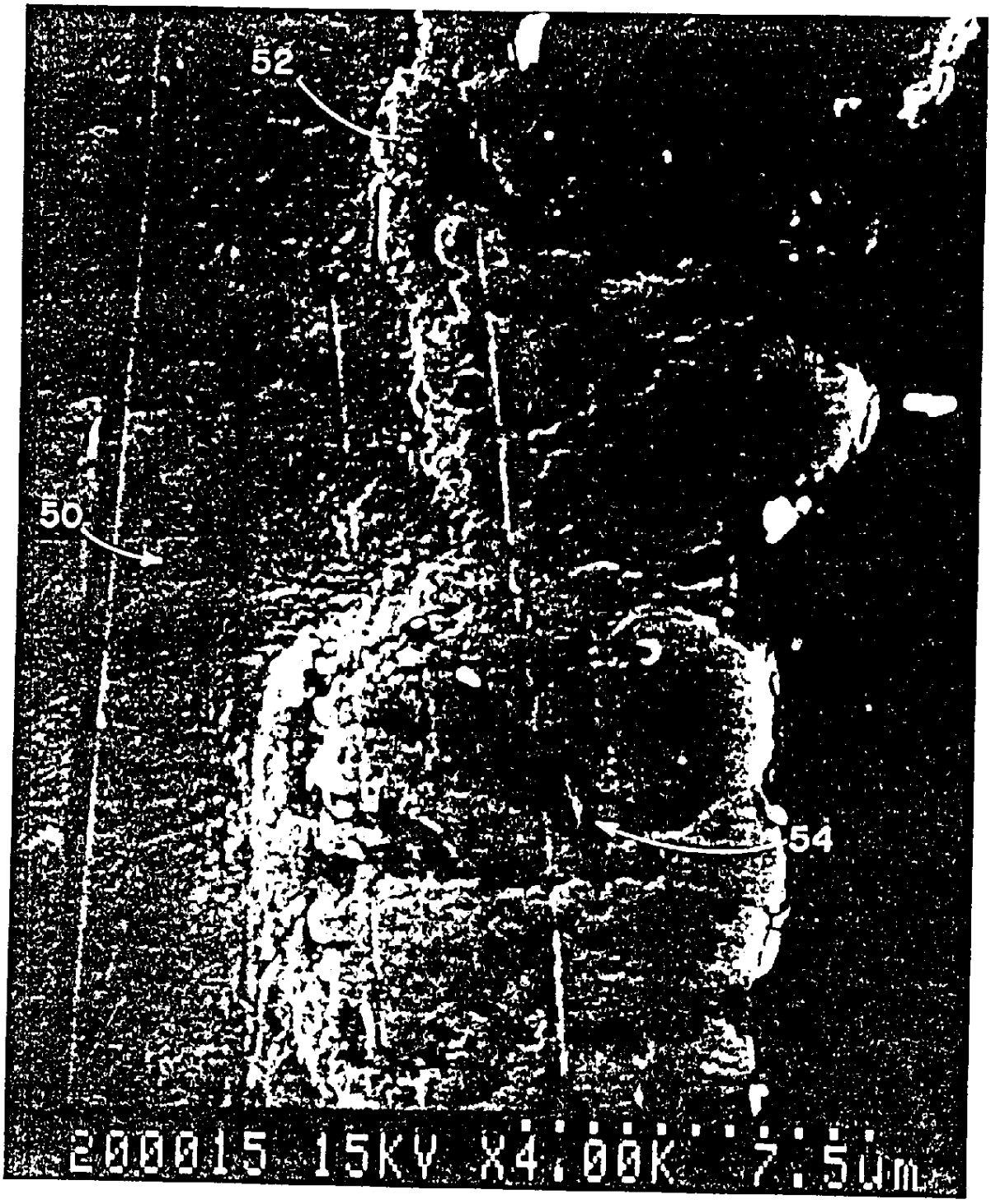


图 4