

# 一种镁合金表面微弧氧化制备高吸光率的黑色陶瓷膜层工艺

申请号：[201310649416.1](#)

申请日：2013-12-06

**申请(专利权)人** [中国科学院兰州化学物理研究所](#)  
**地址** [730000 甘肃省兰州市城关区天水中路18号](#)  
**发明(设计)人** [彭振军 梁军 刘百幸 周兆福](#)  
**主分类号** [C25D11/30\(2006.01\)I](#)  
**分类号** [C25D11/30\(2006.01\)I](#)  
**公开(公告)号** [104694993A](#)  
**公开(公告)日** [2015-06-10](#)  
**专利代理机构** [兰州中科华西专利代理有限公司 62002](#)  
**代理人** [方晓佳](#)



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104694993 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 10

(21) 申请号 201310649416. 1

(22) 申请日 2013. 12. 06

(71) 申请人 中国科学院兰州化学物理研究所  
地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水中路  
18 号

(72) 发明人 彭振军 梁军 刘百幸 周兆福

(74) 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限  
公司 62002

代理人 方晓佳

(51) Int. Cl.

C25D 11/30(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种镁合金表面微弧氧化制备高吸光率的黑色陶瓷膜层工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种镁合金表面微弧氧化制备高吸光率的黑色陶瓷膜层工艺。本发明以硅酸盐或磷酸盐为主盐的电解液中,采用交流双极性脉冲电源对镁合金进行微弧氧化处理。本发明的镁合金表面微弧氧化制备高吸光率的黑色陶瓷膜层电解液成分简单,易操作,对环境污染小,所得黑色陶瓷膜层既具有良好的耐腐蚀、高光吸收率性能,又具有很好的表观装饰性,能满足实际应用要求。

1. 一种镁合金表面微弧氧化制备高吸光率的黑色陶瓷膜层工艺,其特征在于陶瓷膜层通过以下方案来制备:

1) 前处理:将镁合金打磨,清洗、干燥后待用;

2) 微弧氧化制备过程:采用设备为微弧氧化设备,该设备由控制电源及控制系统,电解槽,搅拌系统,冷却系统组成;以片状镁合金作为阳极,不锈钢为阴极,将前处理完后的镁合金浸泡在电解液中,开启循环冷却,采用交流双极性脉冲电源对镁合金进行微弧氧化处理;所述的电解液由 10~40g/L 硅酸钠,5~30g/L 磷酸钠,3~20g/L 氟化氨,1~15g/L 钒酸钠,2~10g/L 偏钒酸铵和水组成,以上物质的量均以加入水的体积为计算基准;所述的交流极性脉冲电源对镁合金进行微弧氧化处理,处理正电压为 400~500 V,处理负电压为 20~150V,电源脉冲频率为 150~300Hz,脉冲占空比为 10%~40%,正负脉冲个数比为 1~5:1;完成后取出镁合金样并用水冲洗、干燥得到 30~50  $\mu\text{m}$  的黑色多功能性陶瓷膜。

2. 如权利要求 1 所述的工艺,其特征在于步骤 2) 中电解液的 pH 维持在 11~13 范围内。

3. 如权利要求 1 所述的工艺,其特征在于步骤 2) 中微弧氧化处理最佳时间为 15~35min。

## 一种镁合金表面微弧氧化制备高吸光率的黑色陶瓷膜层工艺

### 技术领域

[0001] 本发明叙述了一种属于镁合金表面高吸光率的黑色陶瓷膜制备工艺,具体涉及了一种黑色陶瓷膜层的工艺技术,属于金属表面处理技术领域。

### 背景技术

[0002] 镁的密度为  $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ ,是铝的  $2/3$ 。镁作为最轻的金属结构材料,具有高比强度、高抗震性、高散热性、防电磁干扰性及极佳的轻薄结构成型性等一系列独特的性能优点,其轻质和可回收使用的特点使之日益成为现代工业产品的理想材料。近年来,镁材在汽车、摩托车及自行车等交通工具、家电、电子电器、计算机、通讯器材、航空航天、国防军工等领域获得广泛应用。随着镁的提炼及加工技术的发展,镁材已成为工业应用的重要金属材料,在全球范围内得到快速发展。

[0003] 然而,镁的电极电位较负,在许多介质中的耐蚀性很差。因此,镁及镁合金产品在使用前必须进行表面处理。微弧氧化是一种在金属表面原位生长陶瓷层的表面处理技术,该技术利用微区弧光放电的瞬间高温使金属表面氧化为金属氧化物陶瓷层。

[0004] 目前,微弧氧化技术已经很好的解决了镁合金表面膜层的耐磨、耐腐蚀以及与基体间的结合力问题,但制备的氧化膜层颜色单一,一般为白色或灰色,远远满足不了市场对于产品装饰性及表面特殊色彩方面的要求,而经过二次着色的微弧氧化膜层颜色又有着诸多的应用局限性。表观黑色给人以稳重,有内涵符合大众审美且具有良好的吸光吸热等性能而被广泛应用于汽车、数码产品、家用电器等领域。镁合金表面黑色膜层的处理方法较少,中国专利“一种镁合金表面黑色硬质微弧氧化陶瓷膜处理方法”(专利号:CN 201010530357.2)及“镁合金微弧氧化低能耗黑色陶瓷膜及制备方法”(专利号:CN 201210476200.5)都涉及了在镁合金表面制备黑色陶瓷膜层的方法,但都存在电解液成分复杂,处理成本较高等缺点。本发明所述的镁合金表面微弧氧化制备高吸光率的黑色陶瓷膜层工艺具有电解液成分简单,易操作,对环境污染小,成本低廉等优点,所得的黑色陶瓷膜层黑色度高、色泽均匀且具有高光吸收率,这种功能性的镁合金表面黑色陶瓷膜层,为镁合金的推广应用提供了技术背景。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种镁合金表面微弧氧化制备高吸光率的黑色陶瓷膜层的方法。

[0006] 本发明在以硅酸盐或磷酸盐为主盐的电解液中,采用交流双极性脉冲电源对镁合金进行微弧氧化处理。

[0007] 一种镁合金表面微弧氧化制备高吸光率的黑色陶瓷膜层工艺,其特征在于陶瓷膜层通过以下方案来制备:

- 1) 前处理:将镁合金打磨,清洗、干燥后待用;

2) 微弧氧化制备过程:采用设备为微弧氧化设备,该设备由控制电源及控制系统,电解槽,搅拌系统,冷却系统组成;以片状镁合金作为阳极,不锈钢为阴极,将前处理完后的镁合金浸泡在电解液中,开启循环冷却,采用交流双极性脉冲电源对镁合金进行微弧氧化处理;所述的电解液由 10~40g/L 硅酸钠,5~30g/L 磷酸钠,3~20g/L 氟化氨,1~15g/L 钒酸钠,2~10g/L 偏钒酸铵和水组成,以上物质的量均以加入水的体积为计算基准;所述的交流极性脉冲电源对镁合金进行微弧氧化处理,处理正电压为 400~500 V,处理负电压为 20~150V,电源脉冲频率为 150~300Hz,脉冲占空比为 10%~40%,正负脉冲个数比为 1~5:1;完成后取出镁合金样并用水冲洗、干燥得到 30~50 μm 的黑色多功能性陶瓷膜。

[0008] 本发明所述的步骤 2) 中电解液的 pH 维持在 11~13 范围内。

[0009] 本发明所述的步骤 2) 中微弧氧化处理最佳时间为 15~35min。

[0010] 该陶瓷膜具有高的吸光性能,其光吸收率达 85%~96%,并具有良好的耐腐蚀性,且色泽均匀、致密,黑度高,色泽稳定性好,不易褪色等优点。

[0011] 本发明是将镁合金作为阳极,不锈钢为阴极,采用以硅酸盐或磷酸盐为主要成分的电解液对镁合金表面进行微弧氧化处理,该工艺简单易操作,对环境污染小且高效。

[0012] 采用如附图中图 1 所示 0.1~1.0 共十个等级黑色度系数递增模型,依据国标 GB/T14952.3-1994 中规定的目视检测法对陶瓷膜层的黑度进行表征;采用 Minitest 1100 型电涡流测厚仪测量陶瓷膜层的厚度。

[0013] 采用 Lambda 950 UV-vis-NIR 分光光度计测量涂层在 200~2500nm 波长范围内的光谱反射率,计算公式如下 (1)、(2) 所示:

$$\rho_s = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_{\lambda_i} E_s(\lambda_i) \Delta \lambda_i}{\sum_{i=1}^n E_s(\lambda_i) \Delta \lambda_i} \quad (1)$$

$$\alpha_s = 1 - \rho_s \quad (2)$$

其中,  $\rho_s$  为总太阳能反射率;  $\alpha_s$  为总吸收率;  $\rho_{\lambda_i}$  为  $\lambda_i$  波长范围内的光谱反射比;  $\Delta \lambda_i$  为  $(1/2)(\lambda_{i+1} - \lambda_i)$ ;  $E_s(\lambda_i)$  为波长  $\lambda_i$  范围内的太阳光谱辐照强度,单位为  $W/m^2 \cdot \mu m$ ;  $n$  为 200~2500nm 波长范围内的测试点数。

[0014] 因此,本发明提供了微弧氧化在镁合金表面一步制得黑色陶瓷膜层的工艺技术。工艺简便,电解液成分易得,对环境污染小,所得黑色陶瓷膜层既具有良好的耐腐蚀、高光吸收率性能,又具有很好的表观装饰性,能充分满足市场对于产品装饰性及表面黑色处理的要求,解决了微弧氧化陶瓷膜二次着色获得表层颜色的诸多应用局限,为镁合金的扩展应用提供良好的技术背景。

[0015] 采用本发明的工艺方案,短时间内即可在镁合金表面获得黑色度高、色泽均匀且具有高光吸收率的黑色陶瓷膜层。该膜层与基体结合良好,膜层致密度和硬度高,对镁合金的耐蚀性也有一定的提高,通过调节电解液浓度和相关电参数可得到不同黑色度的陶瓷膜。因此,这种具有高光吸收率的镁合金表面陶瓷膜层,一定程度上扩大了镁合金的应用范围,且能满足实际应用的要求。

## 附图说明

[0016] 图 1 为检测本发明制备出黑色陶瓷膜层的黑色度系数递增模型。

[0017] 图 2 为本发明制备的黑色陶瓷膜在 200~2500nm 波长范围内的光谱反射率曲线。

### 具体实施方式

[0018] 实施例 1：

镁合金表面黑色微弧氧化陶瓷膜层制备方法，具体制备工艺条件和操作步骤如下：

1) 试样前处理：将片状镁合金打磨光滑，再分别用丙酮、水超声清洗、干燥后备用；  
2) 电解液配置：称取 20g 硅酸钠，12.5g 磷酸钠，8g 氟化氨，6g 钒酸钠，4g 偏钒酸铵，混合均匀后加入 1L 水，搅拌，充分溶解备用；

3) 电参数设置：采用恒流模式，电流密度  $15\text{A}/\text{dm}^2$ ，频率 175Hz，占空比 30%，正负脉冲电流比为 1:1，反应时间 15min；

4) 镁合金表面的微弧氧化：将上述处理好的镁合金试样作为阳极，完全浸入上述电解液中，以不锈钢为阴极，阳极固定在电解槽中心处，依次开启循环冷却装置、搅拌装置及双极性脉冲电源进行样品的微弧氧化处理；

5) 后处理：处理完成后，取出镁合金试样，用水冲洗干净，干燥后即得本发明所述的高吸光率微弧氧化黑色陶瓷膜层。

[0019] 图 1 为检测本发明制备出黑色陶瓷膜层的黑色度系数递增模型。采用如附图中图 1 所示 0.1~1.0 共十个等级黑色度系数递增模型，依据国标 GB/T14952.3-1994 中规定的目视检测法对陶瓷膜层的黑度进行表征；采用 Minitest 1100 型电涡流测厚仪测量陶瓷膜层的厚度。

[0020] 采用 Lambda 950 UV-vis-NIR 分光光度计测量涂层在 200~2500nm 波长范围内的光谱反射率，采用硫酸钡积分球，得到黑色陶瓷膜层的光谱反射率曲线。

[0021] 对制备所得的微弧氧化陶瓷膜层进行评价表征，黑色陶瓷膜层黑度达到 1.0；陶瓷层平均厚度值为  $41\mu\text{m}$ ；黑色陶瓷膜层对模拟太阳光的光吸收率达 96%。

[0022] 实施例 2：

镁合金表面黑色微弧氧化陶瓷膜层制备方法，具体制备工艺条件和操作步骤如下：

1) 试样前处理：同实施例 1；  
2) 电解液配置：称取 15g 硅酸钠，20g 磷酸钠，6g 氟化氨，8g 钒酸钠，2g 偏钒酸铵，混合均匀后加入 1L 水，搅拌，充分溶解备用；

3) 电参数设置：采用恒流模式，电流密度  $16.7\text{A}/\text{dm}^2$ ，频率 200Hz，占空比 20%，正负脉冲电流比为 1:1，反应时间 20min；

4) 镁合金表面的微弧氧化：同实施例 1；

5) 后处理：同实施例 1。

[0023] 对制备所得的微弧氧化陶瓷膜层进行评价表征，黑色陶瓷膜层黑度达到 0.8；陶瓷层平均厚度值为  $38.5\mu\text{m}$ ；黑色陶瓷膜层对模拟太阳光的光吸收率达 88%。

[0024] 实施例 3：

镁合金表面黑色微弧氧化陶瓷膜层制备方法，具体制备工艺条件和操作步骤如下：

1) 试样前处理：同实施例 1；  
2) 电解液配置：称取 10g 硅酸钠，5g 磷酸钠，12g 氟化氨，5g 钒酸钠，5g 偏钒酸铵，混合均匀后加入 1L 水，搅拌，充分溶解备用；

3) 电参数设置 :采用恒流模式,电流密度  $20\text{A}/\text{dm}^2$ ,频率  $175\text{Hz}$ ,占空比  $30\%$ ,正负脉冲电流比为  $2:1$ ,反应时间  $30\text{min}$ ;

4) 镁合金表面的微弧氧化 :同实施例 1;

5) 后处理 :同实施例 1。

[0025] 对制备所得的微弧氧化陶瓷膜层进行评价表征,黑色陶瓷膜层黑度达到  $1.0$ ;陶瓷层平均厚度值为  $45\ \mu\text{m}$ ;黑色陶瓷膜层对模拟太阳光的光吸收率达  $94\%$ 。

[0026] 实施例 4:

镁合金表面黑色微弧氧化陶瓷膜层制备方法,具体制备工艺条件和操作步骤如下:

1) 试样前处理 :同实施例 1;

2) 电解液配置 :称取  $10\text{g}$  硅酸钠, $15\text{g}$  磷酸钠, $10\text{g}$  氟化氨, $7\text{g}$  钒酸钠, $3\text{g}$  偏钒酸铵,混合均匀后加入  $1\text{L}$  水,搅拌,充分溶解备用;

3) 电参数设置 :采用恒流模式,电流密度  $12\text{A}/\text{dm}^2$ ,频率  $300\text{Hz}$ ,占空比  $30\%$ ,正负脉冲电流比为  $1:1$ ,反应时间  $25\text{min}$ ;

4) 镁合金表面的微弧氧化 :同实施例 1;

5) 后处理 :同实施例 1。

[0027] 对制备所得的微弧氧化陶瓷膜层进行评价表征,黑色陶瓷膜层黑度达到  $0.7$ ;陶瓷层平均厚度值为  $30\ \mu\text{m}$ ;黑色陶瓷膜层对模拟太阳光的光吸收率达  $90\%$ 。

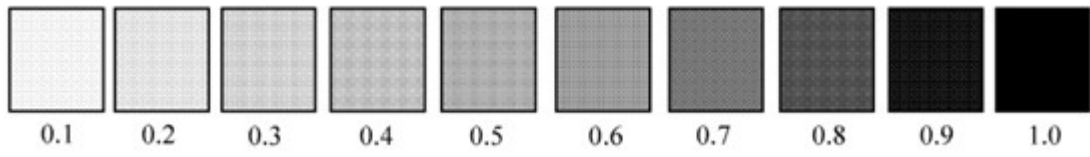


图 1

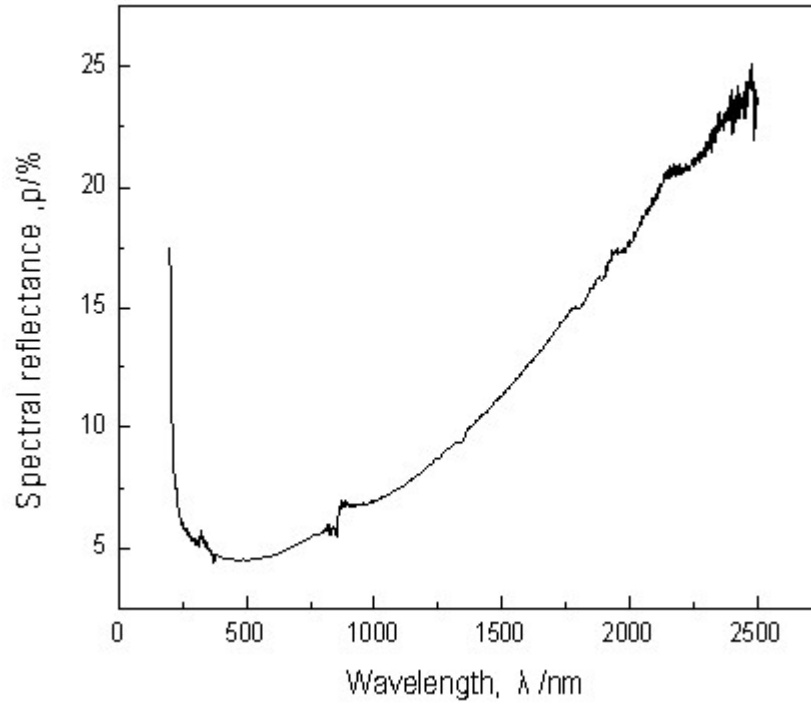


图 2