



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119980388 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 13

(21) 申请号 202510089260.9

C23C 28/02 (2006.01)

(22) 申请日 2025.01.21

(71) 申请人 交叉离子(杭州)新材料科技有限公司

地址 310053 浙江省杭州市滨江区西兴街道江淑路260号

(72) 发明人 王宏涛 刘进成 李山林 徐夺花

(74) 专利代理机构 杭州浙科专利事务所(普通合伙) 33213

专利代理师 陈洁

(51) Int. Cl.

G25D 5/42 (2006.01)

G25D 3/22 (2006.01)

G23C 18/54 (2006.01)

G23F 1/30 (2006.01)

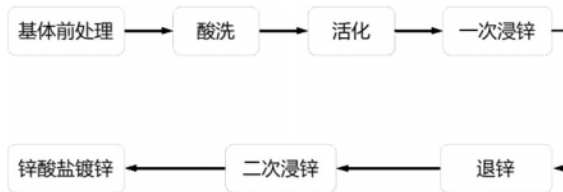
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法及浸光亮锌方法

(57) 摘要

本发明属于镁合金表面处理领域,一种定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法,包括如下步骤:步骤1:基体前处理:对含有MgO和Al-Mn夹杂物的AZ31镁合金进行打磨清洗;步骤2:酸洗:对镁合金进行酸洗,去除镁合金基体表面的氧化膜;步骤3:活化:对酸洗后的镁合金进行活化;步骤4:一次浸锌:对活化后的镁合金进行一次浸锌;步骤5:退锌:对浸锌后的镁合金进行退锌;步骤6:二次浸锌:对退锌后的镁合金进行二次浸锌;步骤7:锌酸盐镀锌:对二次浸锌后的镁合金进行镀锌。本发明通过定向刻蚀Al-Mn夹杂物有效改善了镀层的质量。



1. 一种定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1:基体前处理:对含有MgO和Al-Mn夹杂物的AZ31镁合金进行打磨清洗;

步骤2:酸洗:对镁合金进行酸洗,去除镁合金基体表面的氧化膜;

步骤3:活化:对酸洗后的镁合金进行活化;

步骤4:一次浸锌:对活化后的镁合金进行一次浸锌;

步骤5:退锌:对浸锌后的镁合金进行退锌;

步骤6:二次浸锌:对退锌后的镁合金进行二次浸锌;

步骤7:锌酸盐镀锌:对二次浸锌后的镁合金进行镀锌。

2. 根据权利要求1所述的定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法,其特征在于,所述步骤1对含有MgO和Al-Mn夹杂物的AZ31镁合金经过砂纸打磨至3000目,并用有机溶剂进行超声清洗除油。

3. 根据权利要求1所述的定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法,其特征在于,所述步骤2使用 20 ± 5 g/L的柠檬酸酸洗镁合金10~60 s,去除镁合金基体表面的氧化膜,酸洗温度为室温,随后水洗3次。

4. 根据权利要求1所述的定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法,其特征在于,所述步骤3使用100 g/L的 NH_4HF_2 对酸洗后的镁合金活化1~4 min,使其表面形成均匀的 MgF_2 保护膜,随后水洗3次,活化温度为室温。

5. 根据权利要求1所述的定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法,其特征在于,所述步骤4一次浸锌在由 140 ± 10 g/L $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 45 ± 5 g/L $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 5 ± 2 g/L Na_2CO_3 、 5 ± 2 g/L KF配制的浸锌液中完成,浸锌温度30~80 °C,浸锌时间2~15 min,浸锌液PH值10~10.5。

6. 根据权利要求1所述的定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法,其特征在于,所述步骤5退锌在浓度配比盐酸或硝酸或硫酸0.1~20 mL/L,氟化钾或氟化钠或氟化氢铵50~200 g/L的溶液中完成,退锌温度室温10~35 °C,时间5~240 s,退锌过程中均匀晃动浸锌镁合金产品,或均匀搅拌液体即可。

7. 根据权利要求1所述的定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法,其特征在于,所述步骤6二次浸锌在由 140 ± 10 g/L $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 45 ± 5 g/L $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 5 ± 2 g/L Na_2CO_3 、 5 ± 2 g/L KF配制的浸锌液中完成,浸锌温度30~80 °C,浸锌时间5~20 min,浸锌液PH值10~10.5,二次浸锌后获得具有金属光泽、均匀的二次浸锌层。

8. 根据权利要求1所述的定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法,其特征在于,所述步骤7 锌酸盐镀锌液由110~150 g/L NaOH和8~15 g/L Zn^{2+} 配合0.5~2 mL/L光亮剂、5~15 mL/L 柔软剂和5~15 mL/L 净化剂组成,电镀电流密度0.5~6 A/dm²,镀液温度20~40 °C,电镀时间5~60 min。

一种定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法

技术领域

[0001] 本发明属于镁合金表面处理领域,尤其涉及一种定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法。

背景技术

[0002] AZ31镁合金的组织由 α -Mg固溶体及晶界非平衡共晶 α -Mg+ $Mg_{17}Al_{12}$ 以及从 α -Mg固溶体中析出的少量二次 $Mg_{17}Al_{12}$ 组成。但镁合金在熔炼、铸造等过程中极易形成氧化物、氮化物、金属间化合物等夹杂。这些夹杂的存在严重影响着镁合金合金的耐蚀性及表面处理的难度。

[0003] 镁合金活性较高,在电镀液中极易出现腐蚀和置换镀,导致金属镀层的结合力、耐蚀等性能恶化,因此,镁合金电镀前通常需要预先浸锌对基体形成保护膜,以适应传统电镀液,减少或抑制置换镀和腐蚀反应的发生。然而,镁合金表层夹杂物的存在,严重影响着浸锌层的质量及后续镀层的结合力和耐蚀性。

[0004] 本发明采用的AZ31镁合金存在相对严重的MgO和Al-Mn合金夹杂物,且在酸洗和活化过程中这些杂物较难去除。浸锌过程中MgO夹杂物无法溶解提供还原电子,而形成金属浸锌层。Al-Mn夹杂物在浸锌液中可溶解提供还原电子,但无法形成浸锌层,而主要进行溶解反应。由于这两种主要杂质的存在,导致一次浸锌后MgO夹杂物表面无浸锌层。Al-Mn颗粒溶解形成凹坑,凹坑内Al-Mn完全溶解后可形成浸锌层,而未完全溶解时则无浸锌层,且凹坑内浸锌层相对更疏松。

[0005] 为使镁合金表面形成均匀的锌保护层,利于后续沉积其他镀层,浸锌镁合金在碱性锌酸盐中镀锌,镀锌后MgO夹杂物表面可覆盖致密的镀锌层,然而Al-Mn夹杂在碱性镀锌液中存在溶解和暴露镁基体的问题,导致该位置镀锌层结合力不良、致密性差等问题。因此,要获得均匀、结合力强、致密度高的镀锌保护层需定向消除或刻蚀Al-Mn夹杂物。此外,当前镁合金表面处理存在以下问题:

1、镁合金一次浸锌工艺受其镁合金基体存在 α 和 β 两相、金属夹杂物、氧化膜等影响,一次浸锌层存在均匀性差、浸锌层疏松、漏浸等问题,导致锌酸盐镀锌层存在孔隙率高、结合力低、平整度低、光亮度差,均匀性差等问题。

[0006] 2、镁合金焦磷酸盐镀锌,镀锌层的致密性、平整度、均匀性和镀液的稳定性不及浸锌后锌酸盐镀锌的。

[0007] 3、镁合金化学镀镍与基体的电位差较大,电偶腐蚀严重,且化学镍层孔隙率较高,作为耐蚀性镀层,镀层需沉积较厚,对镁合金增重严重。

发明内容

[0008] 本发明目的在于提供一种定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法,以解决上述的技术问题。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明的一种定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸

光亮锌方法的具体技术方案如下：

一种定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法，包括如下步骤：

步骤1：基体前处理：对含有MgO和Al-Mn夹杂物的AZ31镁合金进行打磨清洗；

步骤2：酸洗：对镁合金进行酸洗，去除镁合金基体表面的氧化膜；

步骤3：活化：对酸洗后的镁合金进行活化；

步骤4：一次浸锌：对活化后的镁合金进行一次浸锌；

步骤5：退锌：对浸锌后的镁合金进行退锌；

步骤6：二次浸锌：对退锌后的镁合金进行二次浸锌；

步骤7：锌酸盐镀锌：对二次浸锌后的镁合金进行镀锌。

[0010] 进一步的，所述步骤1对含有MgO和Al-Mn夹杂物的AZ31镁合金经过砂纸打磨至3000目，并用有机溶剂进行超声清洗除油。

[0011] 进一步的，所述步骤2使用 20 ± 5 g/L的柠檬酸酸洗镁合金10~60 s，去除镁合金基体表面的氧化膜，酸洗温度为室温，随后水洗3次。

[0012] 进一步的，所述步骤3使用100 g/L的 NH_4HF_2 对酸洗后的镁合金活化1~4 min，使其表面形成均匀的 MgF_2 保护膜，随后水洗3次，活化温度为室温。

[0013] 进一步的，所述步骤4一次浸锌在由 140 ± 10 g/L $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 45 ± 5 g/L $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 5 ± 2 g/L Na_2CO_3 、 5 ± 2 g/L KF配制的浸锌液中完成，浸锌温度30~80 °C，浸锌时间2~15 min，浸锌液PH值10~10.5。

[0014] 进一步的，所述步骤5退锌在浓度配比盐酸或硝酸或硫酸0.1~20 mL/L，氟化钾或氟化钠或氟化氢铵50~200 g/L的溶液中完成，退锌温度室温10~35 °C，时间5~240 s，退锌过程中均匀晃动浸锌镁合金产品，或均匀搅拌液体即可。

[0015] 进一步的，所述步骤6二次浸锌在由 140 ± 10 g/L $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 45 ± 5 g/L $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 5 ± 2 g/L Na_2CO_3 、 5 ± 2 g/L KF配制的浸锌液中完成，浸锌温度30~80 °C，浸锌时间5~20 min，浸锌液PH值10~10.5，二次浸锌后获得具有金属光泽、均匀的二次浸锌层。

[0016] 进一步的，所述步骤7 锌酸盐镀锌液由110~150 g/L NaOH和8~15 g/L Zn^{2+} 配合0.5~2 mL/L光亮剂、5~15 mL/L 柔软剂和5~15 mL/L 净化剂组成，电镀电流密度0.5~6 A/dm²，镀液温度20~40 °C，电镀时间5~60 min。

[0017] 本发明的一种定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法具有以下优点：本发明在AZ31镁合金的一次浸锌和退镀一次浸锌层过程中，对Al-Mn夹杂物颗粒定向溶解或刻蚀，提高了镁合金二次浸锌前的表面一致性，使得二次浸锌后覆盖率提升，相对于一次浸锌镁合金，二次浸锌镁合金在锌酸盐镀液和3.5% NaCl溶液中耐蚀性得到提升。同时，本发明采用的盐酸或硝酸或硫酸和氟化钾或氟化钠或氟化氢铵退锌液，有利获得均匀、光亮、一致性好的二次浸锌层，利于获得致密、均匀、光亮的锌酸盐镀锌层，在3.5% NaCl溶液中该锌酸盐镀锌层的耐蚀性接近于纯锌板，其耐蚀性得到有效提升。这些结果表明Al-Mn夹杂物的存在对浸锌和后续镀层的质量产生了严重影响，本发明通过定向刻蚀Al-Mn夹杂物可有效改善镀层的质量。

附图说明

[0018] 图1为本发明的镁合金浸锌工艺流程图；

图2a为AZ31镁合金基体存在的夹杂物示意图；

图2b为AZ31镁合金基体存在的夹杂物谱图元素表；

图3为酸洗和活化后镁合金表层的夹杂物SEM图；

图4 为含有Al-Mn夹杂物的AZ31镁合金一次浸锌后的表面SEM图；

图5a为含有Al-Mn夹杂物的AZ31镁合金一次浸锌后退锌60s的表面形貌图；

图5b为含有Al-Mn夹杂物的AZ31镁合金二次浸锌的表面形貌图；

图6为一次浸锌AZ31镁合金在退锌不同时间后二次浸锌样品在碱性锌酸盐镀液中的Tafel极化曲线测试结果图；

图7为退锌不同时间后二次浸锌镁合金镀锌样品在3.5 wt.% NaCl溶液中的Tafel极化曲线测试结果图；

具体实施方式

[0019] 为了更好地了解本发明的目的、方法及功能,下面结合附图,对本发明一种定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法做进一步详细的描述。

[0020] 如图1所示,本发明在浸锌液中一次浸锌时对Al-Mn夹杂形成定向溶解,且在盐酸或硝酸或硫酸和氟化钾或氟化钠或氟化氢铵退锌溶液中镁基体表面形成钝化膜 MgF_2 ,而Al-Mn夹杂物表面无法形成钝化膜,形成二次定向刻蚀Al-Mn夹杂的作用,最终达到定向去除Al-Mn夹杂物,提高浸锌层和锌酸盐镀锌层质量的目的。

[0021] 具体的,本发明的一种定向去除AZ31镁合金表层Al-Mn夹杂物及浸光亮锌方法,包括如下步骤:

步骤1:基体前处理

含有MgO和Al-Mn夹杂物的AZ31镁合金经过砂纸打磨至3000目,并用丙酮、无水乙醇等有机溶剂进行超声清洗除油。

[0022] 步骤2:酸洗

使用 20 ± 5 g/L的柠檬酸酸洗镁合金10~60 s,去除镁合金基体表面的氧化膜,酸洗温度为室温,随后水洗3次。

[0023] 步骤3:活化

使用100 g/L的 NH_4HF_2 对酸洗后的镁合金活化1~4 min,使其表面形成均匀的 MgF_2 保护膜,随后水洗3次,活化温度为室温。

[0024] 步骤4:一次浸锌

一次浸锌在由 140 ± 10 g/L $K_4P_2O_7$ 、 45 ± 5 g/L $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 5 ± 2 g/L Na_2CO_3 、 5 ± 2 g/L KF配制的浸锌液中完成,浸锌温度30~80 °C,浸锌时间2~15 min,浸锌液PH值10~10.5。

[0025] 步骤5:退锌

退锌在浓度配比盐酸或硝酸或硫酸0.1~20 ml/L,氟化钾或氟化钠或氟化氢铵50~200 g/L的溶液中完成。退锌温度室温10~35 °C,时间5~240 s。退锌过程中均匀晃动浸锌镁合金产品,或均匀搅拌液体即可。

[0026] 步骤6:二次浸锌

二次浸锌在由 140 ± 10 g/L $K_4P_2O_7$ 、 45 ± 5 g/L $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 5 ± 2 g/L Na_2CO_3 、5g

±2 g/L KF配制的浸锌液中完成,浸锌温度30~80 °C,浸锌时间5~20 min,浸锌液PH值10~10.5。二次浸锌后可获得具有金属光泽、均匀的二次浸锌层。

[0027] 步骤7: 锌酸盐镀锌

锌酸盐镀锌液由110~150 g/L NaOH和8~15 g/L Zn^{2+} 配合0.5~2 mL/L光亮剂、5~15 mL/L 柔软剂和5~15 mL/L 净化剂组成。电镀电流密度0.5~6 A/dm²,镀液温度20~40 °C,电镀时间5~60 min。

[0028] 实施例1: AZ31镁合金板存在的夹杂物

(1) 基材:100×100×1 mm AZ31B镁合金板用砂纸打磨至3000目。

[0029] (2) 除油:无水乙醇超声清洗处理。

[0030] (3) 酸洗:20 g/L柠檬酸和20 mL/L硝酸酸洗30 s,达到腐蚀镁基体,暴露夹杂物的目的。

[0031] 实施例1技术效果:

采用方案1对AZ31镁合金酸洗,可暴露镁合金基体所含有的夹杂物。如图2a、图2b所示,AZ31镁合金试片中含有较多的Al-Mn夹杂物颗粒和少量SiO₂夹杂物。

[0032] 实施例2: 酸洗和活化无法去除夹杂物

基材:100×100×1 mm 的AZ31B镁合金板用砂纸打磨至3000目。

[0033] 除油:经过无水乙醇超声清洗处理。

[0034] 酸洗:20 g/L 柠檬酸酸洗30 s,室温,水洗3次。

[0035] 活化:100 g/L NH₄HF₂活化2 min,室温,水洗3次。

[0036] 实施例2技术效果:

实施例2中采用的酸洗活化方案,无法有效去除镁合金的Al-Mn夹杂物,如图3所示。

[0037] 实施例3: 一次浸锌对Al-Mn夹杂物的溶解

基材:100×100×1 mm 的AZ31B镁合金板用砂纸打磨至3000目。

[0038] 除油:经过无水乙醇超声清洗处理。

[0039] 酸洗:20 g/L 柠檬酸酸洗30s,室温,水洗3次。

[0040] 活化:100 g/L NH₄HF₂活化2min,室温,水洗3次。

[0041] 一次浸锌:在140g/L K₄P₂O₇、45 g/L ZnSO₄·7H₂O、5 g/L Na₂CO₃、6 g/L KF的浸锌液中完成,浸锌温度60°C,浸锌时间5 min,浸锌液PH值10.2。

[0042] 实施例3技术效果:

采用方案3 一次浸锌后,Al-Mn夹杂物溶解较快位置浸锌后的孔内有浸锌层,但浸锌层相对疏松。而Al-Mn夹杂物未完全溶解时,其表面无浸锌层,如图4所示。

[0043] 实施例4: 退锌和二次浸锌后对Al-Mn夹杂物的去除效果

基材:100×100×1 mm AZ31镁合金板用砂纸打磨至3000目。

[0044] 除油:无水乙醇超声清洗处理。

[0045] 酸洗:20 g/L 柠檬酸酸洗30 s,室温,水洗3次。

[0046] 活化:100 g/L NH₄HF₂活化2 min,室温,水洗3次。

[0047] 一次浸锌:在140g/L K₄P₂O₇、45 g/L ZnSO₄·7H₂O、5 g/L Na₂CO₃、6 g/L KF的浸锌液中完成,浸锌温度60 °C,浸锌时间3 min,浸锌液PH值10.2,水洗3次。

[0048] 退锌:在2 mL/L HNO_3 和50 g/L KF组成的退锌液中退锌10、30、60和120 s,室温,水洗3次。

[0049] (7) 二次浸锌:在140g/L $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、45 g/L $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、5 g/L Na_2CO_3 、6 g/L KF的浸锌液中完成,浸锌温度60 °C,浸锌时间6 min,浸锌液PH值10.2,水洗3次。

[0050] (8) 锌酸盐镀锌液由120 g/L NaOH和8 g/L Zn^{2+} 配合1 mL/L光亮剂、10 mL/L 柔软剂和10 mL/L 净化剂组成。电镀电流密度2 A/dm²,镀液温度25 °C,电镀时间20 min。

[0051] 实施例4技术效果:

经过一次浸锌和退锌处理后,镁合金表面的Al-Mn得到了有效去除如图5a所示,同时二次浸锌后浸锌的覆盖率的到有效提升,如图5b所示。AZ31镁合金在浸锌前、一次浸锌和不同退锌时间后二次浸锌的样品在锌酸盐中的电化学腐蚀性能如图6所示,定向去除Al-Mn夹杂后,浸锌层的腐蚀电流减小,即腐蚀减弱。此外,如图7所示,随着退锌时间的延长,电镀锌层的腐蚀电流呈现逐渐减小的趋势,并在退锌120s时镀锌层的腐蚀电流与纯锌板接近。通过实施例4所获得的浸锌层和电镀锌层均具有较高的光亮度 and 均匀性,为后续电镀其他镀层提供了较好的打底层。

[0052] 可以理解,本发明是通过一些实施例进行描述的,本领域技术人员知悉的,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以对这些特征和实施例进行各种改变或等效替换。另外,在本发明的教导下,可以对这些特征和实施例进行修改以适应具体的情况及材料而不会脱离本发明的精神和范围。因此,本发明不受此处所公开的具体实施例的限制,所有落入本申请的权利要求范围内的实施例都属于本发明所保护的范围内。

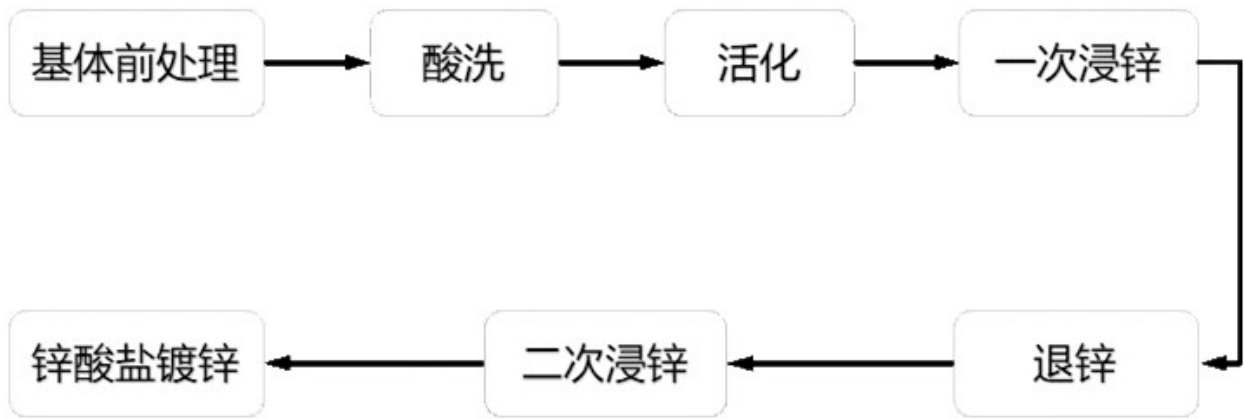


图 1

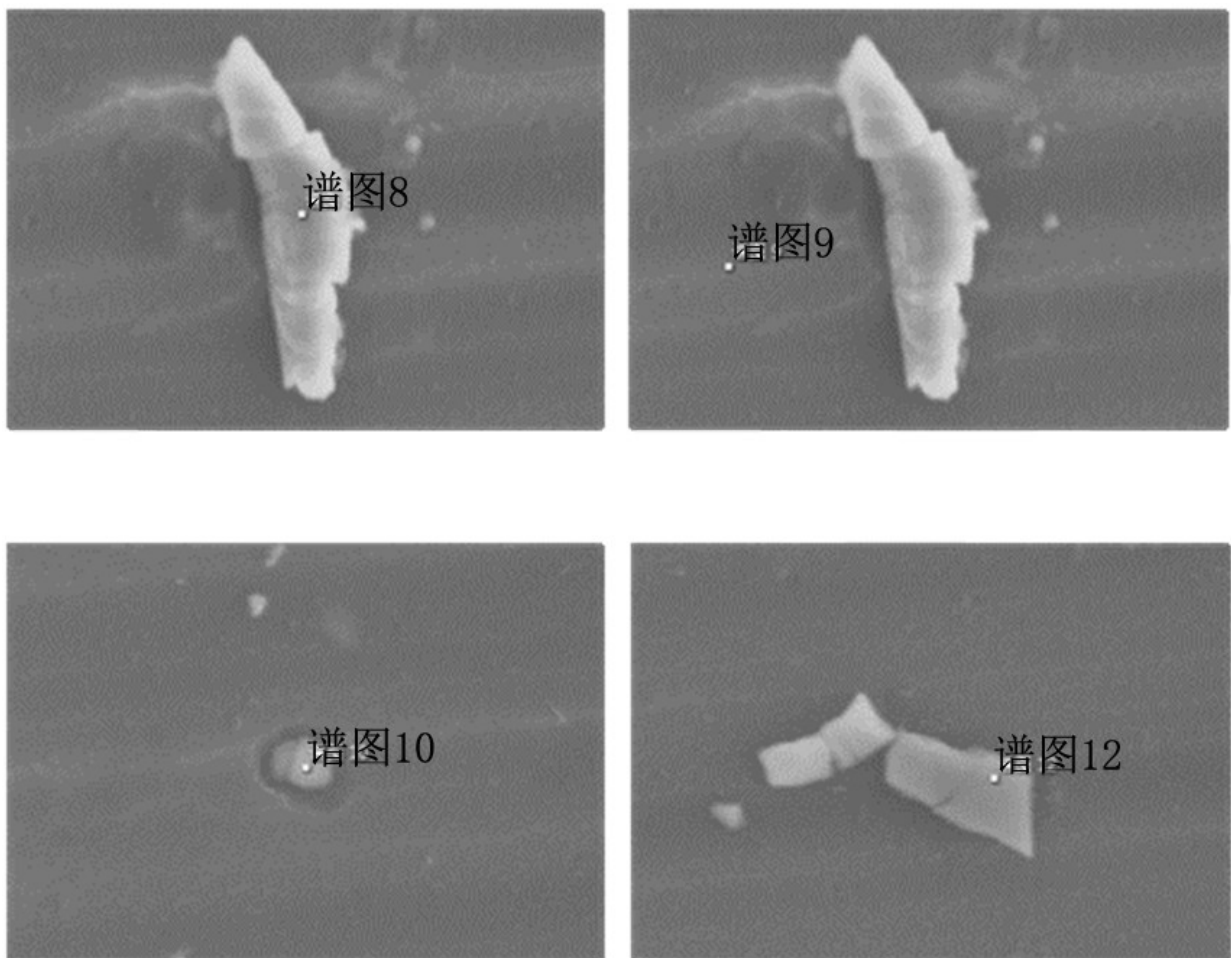


图 2a

元素	谱图8		谱图9		谱图10		谱图12	
	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
O	3.27	7.19	1.56	2.38	26.55	36.36	3.22	5.68
Mg	6.57	9.52	94.00	94.22	53.43	48.16	48.99	56.84
Al	37.31	48.74	3.31	2.99	2.08	1.69	24.32	25.42
Si	1.03	1.29			17.49	13.65		
Mn	51.83	33.26					23.48	12.06
Zn			1.13	0.42	0.44	0.15		
总量:	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

图 2b

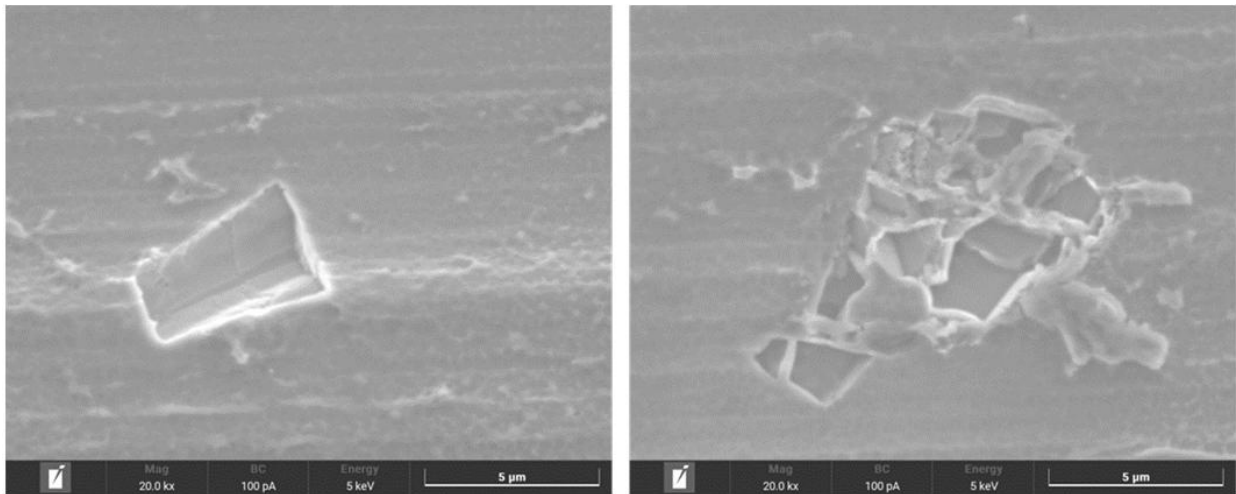


图 3

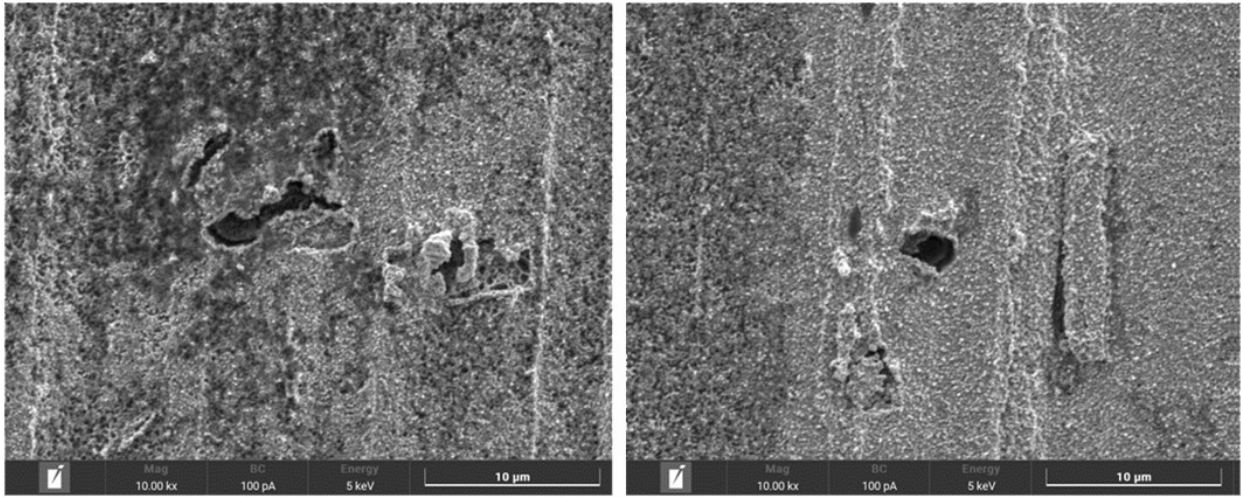


图 4

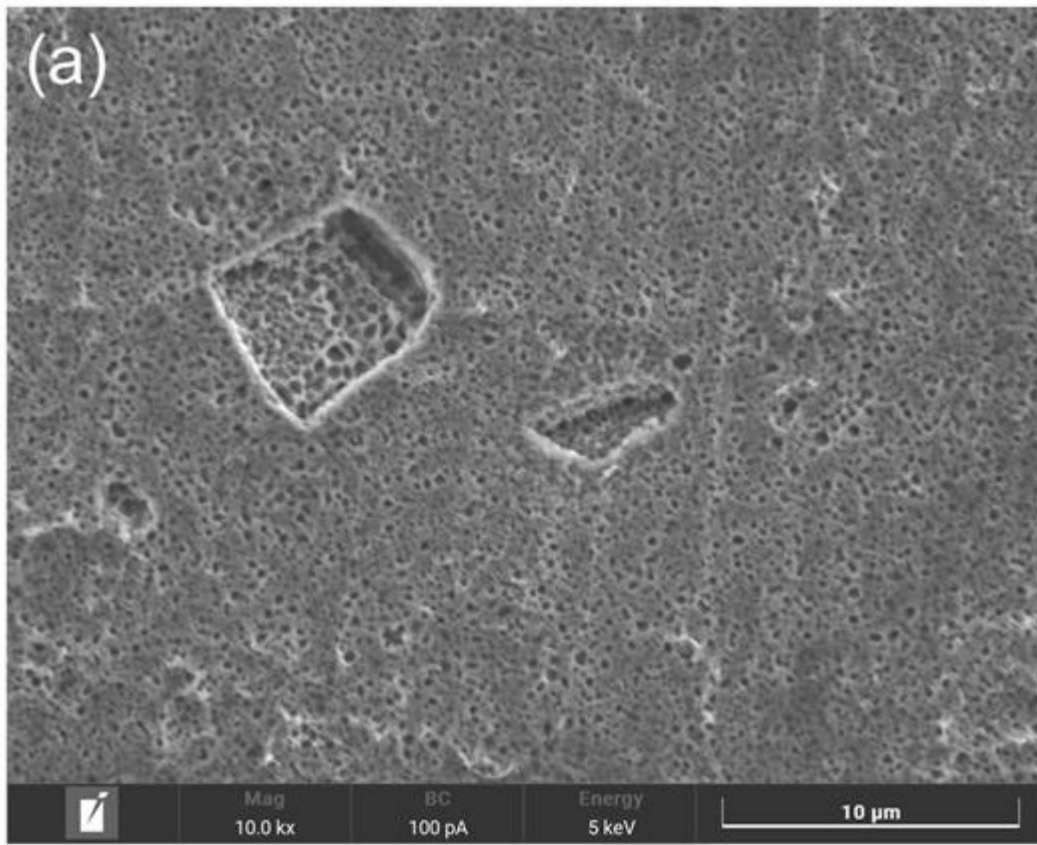


图 5a

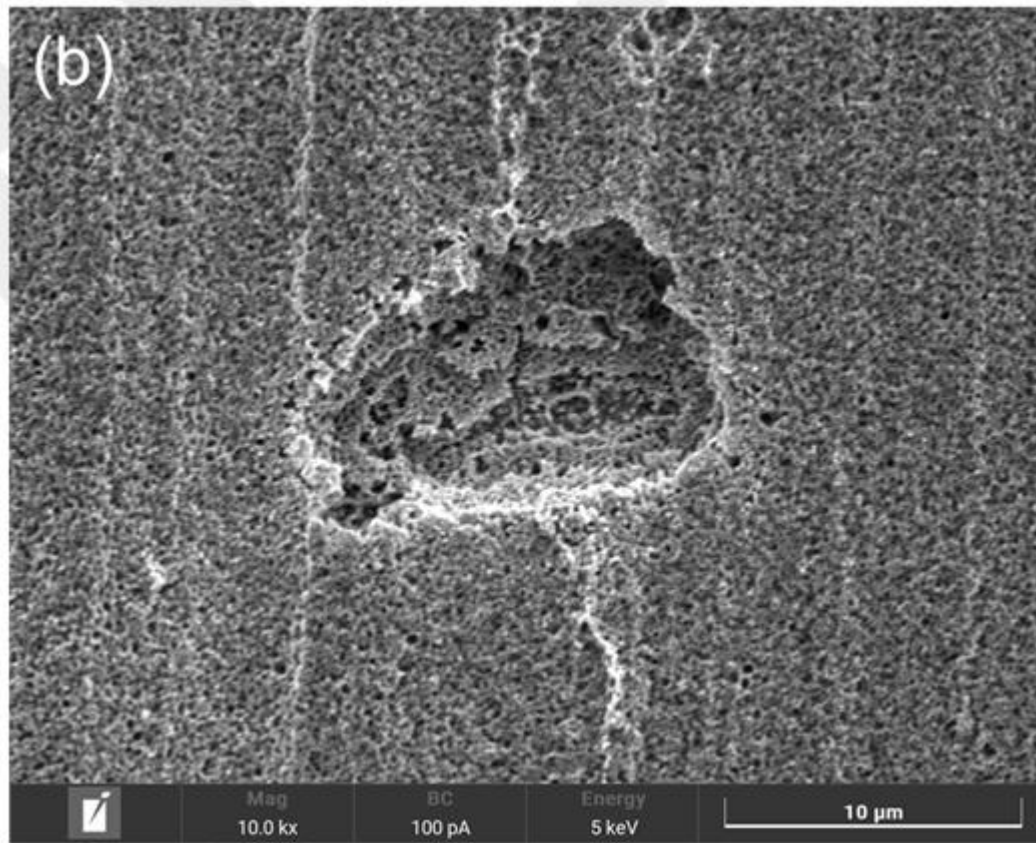
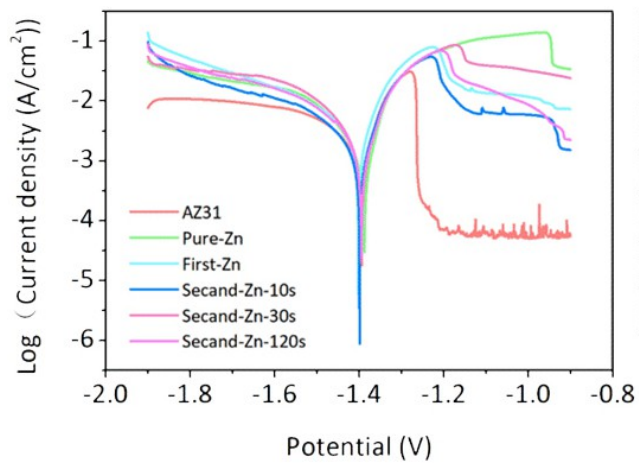
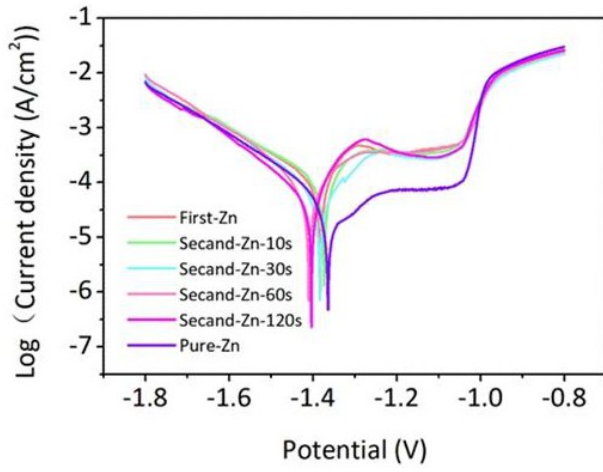


图 5b



样品	E _{cor} , V	I _{cor} , A/cm ²
AZ31	-1.386	1.191 × 10 ⁻³
Pure-Zn	-1.388	2.440 × 10 ⁻³
First-Zn	-1.401	4.360 × 10 ⁻³
Secand-Zn-10s	-1.397	2.522 × 10 ⁻³
Secand-Zn-30s	-1.394	2.565 × 10 ⁻³
Secand-Zn-120s	-1.394	2.579 × 10 ⁻³

图 6



样品	E _{cor} , V	I _{cor} , A/cm ²
AZ31	-1.528	1.861×10^{-4}
First-Zn	-1.383	1.308×10^{-4}
Secand-Zn-10s	-1.374	1.454×10^{-4}
Secand-Zn-30s	-1.384	8.022×10^{-5}
Secand-Zn-60s	-1.410	9.926×10^{-5}
Secand-Zn-120s	-1.405	5.212×10^{-5}
Pure-Zn	-1.364	6.555×10^{-5}

图 7