

醋酸镍对 AZ 63B 镁合金微弧氧化膜耐蚀性的影响

Effects of Nickel Acetate on the Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Films on AZ 63B Magnesium Alloy

夏浩, 占稳, 欧阳贵

(武汉材料保护研究所, 湖北 武汉 430030)

XIA Hao, ZHAN Wen, OUYANG Gui

(Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China)

摘要: 在硅酸盐体系电解液中添加适量的醋酸镍及配位剂后,对 AZ 63B 镁合金进行微弧氧化处理,在 AZ 63B 镁合金表面制备了微弧氧化膜。研究了醋酸镍对微弧氧化膜耐蚀性的影响。结果表明:在电解液中添加醋酸镍,经微弧氧化后,镁合金表面生成了含 Ni 化合物的咖啡色氧化膜,耐蚀性得以提高。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 醋酸镍; 耐蚀性

Abstract: AZ 63B magnesium alloy was treated with micro-arc oxidation in a silicate system electrolyte containing suitable amount of nickel acetate and complexing agent, obtaining a micro-arc oxidation film on the surface of AZ 63B magnesium alloy. The effects of nickel acetate on the corrosion resistance of the micro-arc oxidation film were investigated. The results show that when nickel acetate is added to the electrolyte, after micro-arc oxidation, a brown oxidation film containing nickel compound is formed on the surface of magnesium alloy, thus the corrosion resistance is improved.

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidation; nickel acetate; corrosion resistance

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

文章编号: 1000-4742(2012)03-0043-03

0 前言

镁合金作为实际应用中最轻的工程金属材料,其具有许多优良的性能^[1],在航空航天、汽车、医疗等领域具有很大的应用潜力。但镁合金的耐蚀性较差,使其应用受到限制,提高镁合金的耐蚀性是研究与开发镁合金产品的一个重要课题^[2-5]。

微弧氧化技术能在镁合金表面生成一层致密的陶瓷氧化膜,其具有与基体结合良好、耐磨、耐蚀等优点,是目前镁合金表面处理研究的热点^[6]。电解液一直是微弧氧化技术研究的一个重要方面^[7]。近年来,研究者大多采用硅酸盐体系电解液研究氢氧化物、有机物以及工艺参数(如电流密度、电压、频率等)对微弧氧化膜性能的影响。然而很少有人研究在电解液中添加金属盐对微弧氧化膜性能的影响^[8-9]。在电解液中添加 Co 盐后进行微弧氧化,能得到含 Co 元素的蓝色陶瓷层;添加 NaVO_3 后进行微弧氧化,能得到含 V 元素的棕色陶瓷层,所以开展对电解液中添加金属盐的研究是十分必要的^[10-15]。本文采用硅酸盐体系电解液,添加适量的醋酸镍及配位剂,研究醋酸镍对微弧氧化膜耐蚀性的影响。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用材料为 AZ 63B 镁合金,其主要成分的质量分数为: Al 5.3 % ~ 6.7 %, Zn 2.5 % ~ 3.5 %, Mn 0.15 % ~ 0.60 %, $\text{Si} \leq 0.08$ %, $\text{Fe} \leq 0.003$ %, $\text{Cu} \leq 0.01$ %, $\text{Ni} \leq 0.001$ %, Mg 余量。

1.2 实验仪器

实验采用自制的微弧氧化装置,该装置由脉冲电源、电解槽、搅拌系统及冷却系统等组成,试样与不锈钢板分别作阳极和阴极。

1.3 微弧氧化膜的制备

(1) 前处理

试样采用环氧树脂密封,只暴露 25 mm × 40 mm 的工作面积,经金相砂纸逐级打磨、丙酮超声波清洗、自来水漂洗后置于干燥器中备用。

(2) 微弧氧化

采用硅酸盐体系电解液,其配方及工艺条件为: Na_2SiO_3 15 ~ 60 g/L, NaOH 20 ~ 50 g/L, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 25 ~ 50 g/L, 有机胺 10 ~ 20 mL/L, 脉冲频率 400 Hz, 占空比 50 %, 4 A/dm², 15 ~ 30 °C, 5 ~ 8 min。

往电解液中加入醋酸镍 0.5~1.0 g/L, 配位剂 0.5~1.0 mL/L, 分别在无醋酸镍和有醋酸镍的电解液中进行微弧氧化, 得到不同的微弧氧化膜。

(3) 后处理

微弧氧化后, 试样经自来水清洗、去离子水清洗、热风吹干后, 进行性能测试。

1.4 性能测试

(1) 表面形貌

采用 JSM-6519LV 型扫描电子显微镜观察微弧氧化膜的表面形貌。

(2) 成分分析

采用 JINC AX-act SN 型 EDS 能谱分析仪对微弧氧化膜进行成分分析。

(3) 电化学测试

采用 CHI 660C 型电化学工作站进行电化学测试。采用标准三电极体系, 试样为工作电极(裸露面积为 1 cm²), Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 电解液为质量分数为 3.5 % 的 NaCl 溶液, pH 值为 7, 初始电位为 -1.8 V, 终止电位为 -1.2 V, 扫描速率为 1 mV/s。

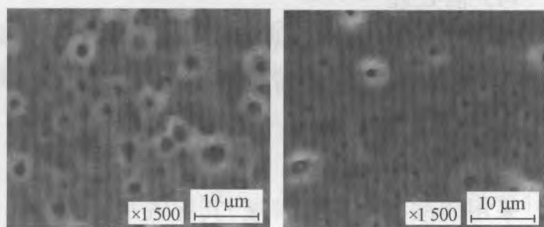
(4) 中性盐雾实验

根据 GB/T 10125-1997 进行中性盐雾实验。采用质量分数为 5 % 的 NaCl 溶液, pH 值为 6.5~7.2, 温度为 (35±2) °C, 时间为 96 h。用腐蚀速率评价微弧氧化膜的耐蚀性。

2 结果与讨论

2.1 醋酸镍对微弧氧化膜表面形貌的影响

图 1 为醋酸镍对微弧氧化膜表面形貌的影响。由图 1 可知: 微弧氧化膜表面存在大小不一的孔洞, 直径为 1~5 μm。这些孔洞是溶液与基体反应的通道, 同时也是微弧放电时熔融态氧化物喷发的通道。对比图 1(a) 和图 1(b) 可知: 添加醋酸镍后, 微弧氧化膜表面孔洞的直径明显变小, 有利于提高微弧氧化膜的耐蚀性。



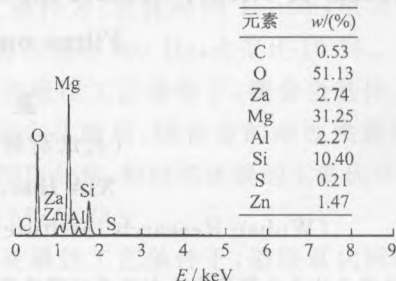
(a) 未添加醋酸镍

(b) 添加醋酸镍

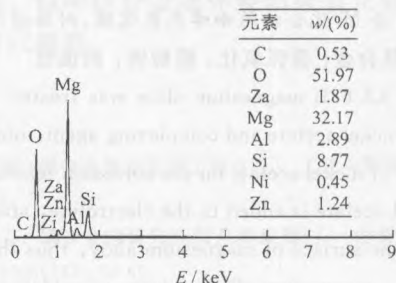
图 1 醋酸镍对微弧氧化膜表面形貌的影响

2.2 醋酸镍对微弧氧化膜成分的影响

图 2 为醋酸镍对微弧氧化膜成分的影响。由图 2 可知: O, Mg, Si 为微弧氧化膜的主要组成元素, 同时含有少量其他元素。对比图 2(a) 和图 2(b) 可知: 添加醋酸镍后, 微弧氧化膜中含有微量的 Ni 元素。



(a) 未添加醋酸镍



(b) 添加醋酸镍

图 2 醋酸镍对微弧氧化膜成分的影响

添加醋酸镍有改变微弧氧化膜颜色的作用, 在电解液中添加醋酸镍, 随着微弧氧化时间的增加, 微弧氧化膜表面的咖啡色斑点变大, 最后形成均匀的咖啡色膜层。其原因为添加醋酸镍后所制得的微弧氧化膜中含有 Ni 元素, 咖啡色可能是膜层中形成的含 Ni 化合物所呈现的颜色。

2.3 醋酸镍对微弧氧化膜耐蚀性的影响

2.3.1 Tafel 曲线

图 3 为镁合金基体及在不同条件下所制得的微弧氧化膜的 Tafel 曲线。由图 3 可知: 与镁合金基

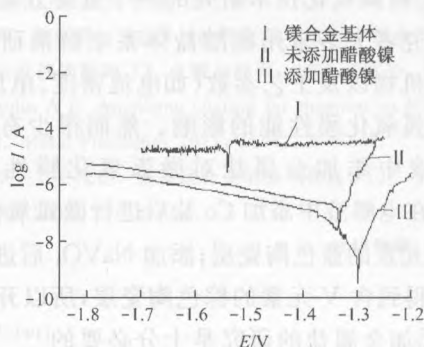


图 3 Tafel 曲线

体相比,具有微弧氧化膜的镁合金,其自腐蚀电位正移,自腐蚀电流降低,耐蚀性提高。

2.3.2 中性盐雾实验

表1为镁合金基体及在不同条件下所制得的微弧氧化膜的中性盐雾实验结果,试样的暴露腐蚀面积和腐蚀时间相同。

表1 中性盐雾实验结果

	添加醋酸镍	未添加醋酸镍	镁合金基体
增重/mg	29	59	145
腐蚀速率/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	302	614	1 510

由表1可知:在试样的暴露腐蚀面积和腐蚀时间相同的情况下,镁合金基体的增重和腐蚀速率都大于微弧氧化膜的,表明镁合金基体的耐蚀性最差;添加醋酸镍后所制得的微弧氧化膜的增重和腐蚀速率都小于未添加醋酸镍所制得的微弧氧化膜的,表明电解液中添加醋酸镍能提高微弧氧化膜的耐蚀性,这与电化学测试结果一致。

3 结论

(1) 在由 NaOH , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 及有机胺组成的电解液中,添加适量的醋酸镍及配位剂后进行微弧氧化,可以得到咖啡色致密氧化膜,膜层中含有 Ni 的化合物。

(2) 添加醋酸镍后所制得的微弧氧化膜,膜层表面的孔洞直径较小,有利于提高膜层的耐蚀性。

(3) 对微弧氧化膜进行腐蚀实验,结果表明:添加醋酸镍后所制得的微弧氧化膜,其耐蚀性得以提高。

参考文献:

[1] 刘正,张奎,曾小勤.镁基轻质合金理论基础及其应用[M].北

京:机械工业出版社,2002.

- [2] 肖冰,康凤,胡传凯,等.国外轻质结构材料在国防工业中的应用[J].兵器材料科学与工程,2011,34(1):94-97.
- [3] 曾荣昌,孔令鸿,陈君,等.医用镁合金表面改性研究进展[J].中国有色金属学报,2011,21(1):35-41.
- [4] 王梅,刘建睿,沈淑娟,等.镁合金表面处理技术的发展现状[J].铸造技术,2006,27(3):295-298.
- [5] 刘志远,邵忠财.镁合金表面处理的研究现状与展望[J].电镀与涂饰,2007,26(11):27-30.
- [6] Blawert C, Dietzel W, Ghali E, et al. Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments[J]. Advanced Engineering Materials, 2006,8(6):511-533.
- [7] 李海先,安茂忠,李吉丹,等.镁合金环保型阳极氧化工艺进展[J].电镀与环保,2008,28(1):4-7.
- [8] 张荣发,张淑芳,李文魁,等.电解质对镁合金阳极氧化膜性能影响的研究进展[J].稀有金属材料与工程,2007,36(2):703-705.
- [9] 张荣发,李明升,龙小丽,等.电参数对镁合金阳极氧化膜性能影响的研究进展[J].中国有色金属学报,2006,16(11):1 829-1 837.
- [10] 高引慧,李文芳,杜军,等.镁合金微弧氧化黄色陶瓷层的制备和结构研究[J].材料科学与工程学报,2005,23(4):542-543.
- [11] 李光岩,王从曾,张连宝.添加 Na_2WO_4 对镁合金微弧氧化陶瓷层成分及结构的影响[J].金属热处理,2007,32(4):58-60.
- [12] Luo H H, Cai Q Z, Wei B K, et al. Study on the microstructure and corrosion resistance of ZrO_2 -containing ceramic coatings formed on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009,447(2):551-556.
- [13] 杨丽,胡荣,邵忠财.镁合金表面着色技术[J].电镀与精饰,2010,32(5):33-37.
- [14] 吴召刚,马颖,马跃洲,等. NaVO_3 对 AZ 91D 镁合金微弧氧化膜的影响[J].特种铸造与有色合金,2010,30(8):761-765.
- [15] 王文博,谢发勤,吴向清.镁合金蓝色微弧氧化膜的制备及耐蚀性能[J].材料保护,2011,44(8):45-47.

收稿日期:2011-04-21

关于近期有虚假网站冒用本刊名义征稿的声明

尊敬的作者:

近期,本编辑部发现有虚假网站以与《电镀与环保》编辑部合作的名义向作者征稿,本编辑部特此声明:《电镀与环保》编辑部从未与他人合作,也从未委托任何代理机构和个人对外组稿,敬请各位作者注意,向本刊投稿,请将稿件直接发送到本刊唯一投稿邮箱(ddyhbmail@163.com),其他一切以与《电镀与环保》编辑部合作的名义所进行的征稿等活动均与本编辑部无关。并希望广大作者发现有此类行为及时向我们举报。

《电镀与环保》编辑部