

文章编号: 1004-0609(2004)02-0267-06

化学转化膜上沉积镍对镁合金耐腐蚀性能的影响^①

霍宏伟, 李 瑛, 王福会

(中国科学院 金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 将化学转化和化学镀镍结合在一起, 先对铸态 AZ91D 合金进行锡酸盐转化处理, 然后在转化膜上进行化学镀镍。研究了转化膜及化学镀镍涂层的成分、结构和耐腐蚀性能。结果表明: 锡酸盐转化处理后合金表面形成了以 $\text{MgSnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为主要成分的转化膜, 可对合金起到一定的防护作用; 转化膜由细小的球形颗粒密积而成, 颗粒之间存在间隙, 它可以为化学镀镍的前处理过程提供良好的吸附条件; 转化膜上的化学镀镍层组织致密、无缺陷, $\text{MgSnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 转化膜在镀镍层与基体之间起到过渡作用, 镀层的磷含量达到 9%, 与基体结合良好; 在 3.5% NaCl (pH=7) 溶液中的动电位极化测试表明, 镀镍以后的合金在阳极极化过程中发生了明显的钝化, 耐腐蚀性能进一步提高, 对基体起到了较好的防护作用。

关键词: 镁合金; 化学转化处理; 化学镀镍; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG 174.4

文献标识码: A

Effect of chemical conversion film plus electroless nickel plating on corrosion resistance of magnesium alloy

HUO Hong-wei, LI Ying, WANG Fu-hui

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of as cast AZ91D alloy, electroless nickel plating combined with chemical conversion treatment was investigated in detail. Firstly, the alloy was treated by stannate conversion treatment, and then electroless nickel plating was carried out on the conversion film. The compositions, structure and corrosion resistance of the conversion film and the electroless nickel coating were studied. The results show that a $\text{MgSnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ conversion film is formed by treatment in the stannate solution at 90 °C, and the immersion test and potentiodynamic polarization show that the corrosion resistance of the AZ91D alloy is improved to some extent. The porous conversion film provides an advantage for the adsorption during sensitisation treatment prior to electroless nickel plating. A Ni-P coating is successfully deposited on the conversion film. The presence of the stannate conversion film reduces the potential difference between the Ni-P coating and the substrate and enhances the corrosion resistance of the coating. The potentiodynamic polarization indicates that the Ni-P coating deposited on the conversion film provides a good protection for the magnesium alloy.

Key words: magnesium alloy; chemical conversion treatment; electroless nickel plating; corrosion resistance

近年来, 镁合金因其优异的性能特点在汽车、航空、电子、通讯等领域得到了广泛的应用, 其年应用增长率达 20%, 被誉为 21 世纪的绿色工程材

料^[1, 2]。但镁合金的耐腐蚀性能很差, 限制了镁合金的应用。目前, 关于镁合金防腐措施的研究很多, 主要可归纳为以下 4 类: 1) 改善冶金因素降低

① 基金项目: 国家杰出青年基金资助项目 (59625103); 国家自然科学基金资助项目 (50001013)

收稿日期: 2003-05-14; 修订日期: 2003-08-26

作者简介: 霍宏伟(1974-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 霍宏伟, 博士; 电话: 024-23915875; E-mail: hwhuo@imr.ac.cn

重金属杂质的含量,或通过添加合金元素来开发新的合金系列^[3, 4]; 2) 利用快速凝固工艺提高合金元素的固溶度,改善组织结构和成分的均匀性^[5]; 3) 通过离子注入和激光表面合金化的方法进行表面改性^[6, 7]; 4) 保护性的膜层和涂层^[8~11],包括化学转化膜、电化学转化膜、PVD 方法制备的膜层、电镀和化学镀制备的金属镀层等。化学转化膜的防护功效往往不足以使材料得到有效的防护,通常都需要补以其它的防护措施^[12]。目前,化学镀镍层作为防腐、耐磨的功能性镀层在镁合金的防护上倍受关注^[13, 14],如果能将镁合金的化学转化和化学镀镍结合在一起,不但可以解决化学转化膜防护能力差的问题,还可解决镁合金化学镀镍前处理过程存在的一些难题和提高合金的耐腐蚀性能。本文以 AZ91D 合金为研究对象,对其进行了锡酸盐转化处理,然后在转化膜上进行化学沉积镍,研究了化学转化膜和镀镍层的成分、结构和耐腐蚀性能。

1 实验方法

实验材料为砂型铸造 AZ91D 合金,其成分如表 1 所示。样品尺寸为 15 mm × 10 mm × 3 mm。样品用 1000# SiC 砂纸打磨,然后用蒸馏水清洗、冷风吹干,在丙酮溶液中用超声波清洗 5 min,置于干燥器内备用。

表 1 铸态 AZ91D 合金的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical compositions of as cast AZ91D alloy (mass fraction, %)

Al	Zn	Mn	Ni	Cu
8.77	0.74	0.18	0.001	0.001
Ca	Si	K	Fe	Mg
< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.001	Bal.

化学转化处理采用以锡酸盐和焦磷酸盐为主要成分的碱性溶液,溶液成分为: NaOH 5~15 g/L; Na₂SnO₃·3H₂O 40~60 g/L; Na₄P₂O₇ 40~60 g/L; 缓冲剂 5~15 g/L。处理条件为: 80~90 °C, 50~70 min, 中速搅拌。

锡酸盐转化膜上化学镀镍工艺包括敏化、活化、还原和化学镀镍 4 个步骤,各工序的溶液成分和操作条件如表 2 所示。敏化处理的目的是使试样表面吸附一层具有还原性的 Sn²⁺,以便在活化处理时将钡离子还原成具有催化作用的钡原子,在化学镀镍时产生活性中心。还原处理的目的是将活化

过程中吸附的多余的贵金属离子还原掉,以防止这些离子破坏镀液的稳定性^[15]。

表 2 化学镀镍前处理的溶液成分和操作条件

Table 2 Compositions of bath and operating conditions of pretreatment for nickel deposition

Process	Compositions	Operating conditions
Sensitization	SnCl ₂ : 5~15 g	Room temperature, 1~2 min, shaking specimen
	HCl: 5~15 mL	
	H ₂ O: 1 000 mL	
Activation	PdCl ₂ : 0.5~1.5 g	Room temperature, 1~2 min, shaking specimen
	C ₂ H ₅ OH: 500 mL	
	H ₂ O: 500 mL	
Reduction	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O: 20~40 g/L	Room temperature 10 s~1 min, shaking specimen
Nickel deposition	Corresponding to Ref. [11]	

用 XRD 分析了合金和锡酸盐转化膜的相成分; 用 SEM 观察了合金的组织结构、转化膜和转化膜上化学镀镍层的形貌。

利用集气装置测量了锡酸盐转化处理前后及镀镍后合金在 3.5% (质量分数) NaCl (pH=7) 溶液中的腐蚀速度,装置如图 1 所示。由于镁及其合金在溶液中发生腐蚀时,每溶解 1 mol 的 Mg 就将产生 1 mol 体积的 H₂,据此可将 H₂ 的析出速度转化为镁的腐蚀速度。利用这种方法测量镁及其合金腐蚀速度的原理在文献[16]中有详细的解释。

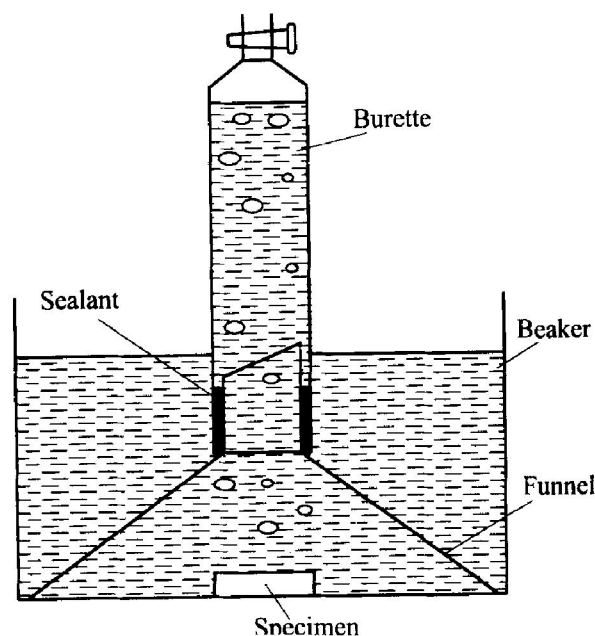


图 1 析氢反应速度测量实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of set-up for measurement of hydrogen evolution rate

利用 M352 电化学测试系统进行极化测试, 介质为中性 3.5% NaCl 溶液, 测试温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 采用标准三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂片, 工作电极为样品。对于基体和锡酸盐转化处理的样品, 动电位极化扫描从相对开路电位 -0.25 V 到 $+0.5\text{ V}$; 对于锡酸盐转化膜上镀镍样品, 动电位极化扫描从相对开路电位 -0.25 V 到 $+1.0\text{ V}$; 扫描速度均为 0.25 mV/s 。

用热震实验检测镀层结合力。将样品在 200°C 的电炉内保温 1 h, 取出后立即水淬, 反复进行 20 次, 观测样品表面是否发生起泡、开裂和剥落等现象。

2 结果与分析

2.1 锡酸盐转化处理前后的相成分和组织

由图 2 所示铸态 AZ91D 合金在锡酸盐转化处理前后的 XRD 谱可知, 铸态 AZ91D 合金的相成分为 α 相 (Mg) 和 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 。经锡酸盐转化处理之后, 转化膜的成分主要是 $\text{MgSnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。图 3 所示为铸态 AZ91D 合金的显微组织, 基体为 α 相, β 相沿晶界非连续分布。EDS 分析表明 Al 主要分布在晶界。研究表明: α 相和 β 相的自腐蚀电位分别为 -1.73 V 和 -1.0 V , 在合金内部将形成腐蚀微电池, 降低合金本身的耐腐蚀性能^[17]。经锡酸盐转化处理后膜层的表面和截面形貌如图 4 所示, 转化膜由细小的球形颗粒密积而成, 颗粒之间存在缝隙, 将为后续化学镀镍的前处理提供便利的吸附条件。从截面可见经 1 h 处理的转化膜的球形颗粒之间存在凹陷, 膜层厚度约 $3\text{ }\mu\text{m}$, 与基体结合良好。

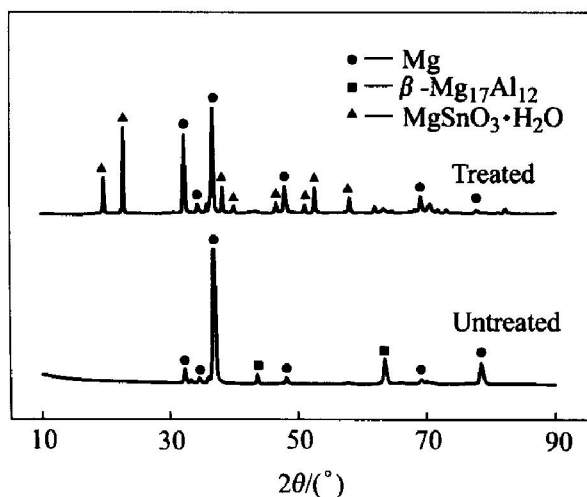


图 2 AZ91D 合金锡酸盐转化处理前后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of AZ91D alloy before and after chemical conversion treatment

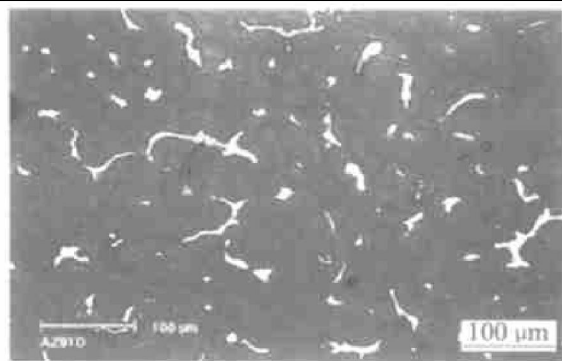


图 3 铸态 AZ91D 合金的显微组织

Fig. 3 Microstructure of as cast AZ91D alloy

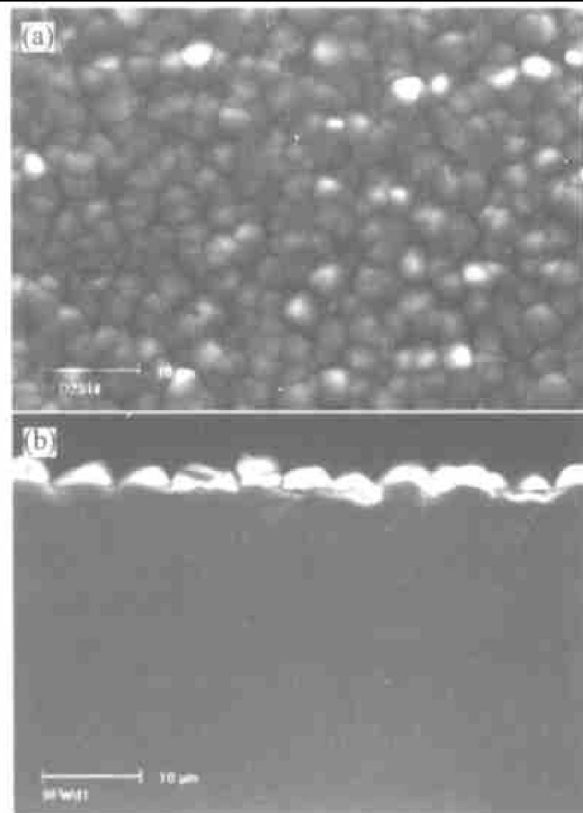


图 4 AZ91D 合金经 90°C 、锡酸盐转化处理 1 h 后膜层的表面 (a) 和截面 (b) 形貌

Fig. 4 Surface (a) and cross section (b) morphologies of AZ91D alloy treated by stannate solution at 90°C for 1 h

2.2 转化膜上化学镀镍层的成分和组织

图 5 所示为 AZ91D 合金在锡酸盐转化膜上进行化学镀镍所得镀层的表面和截面形貌。可见镀镍层组织致密, 无表面缺陷, 施镀 1 h, 镀层的厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 在镀镍层与基体之间存在明显的锡酸盐转化膜。热震实验反复进行 20 次后, 镀层无起皮、剥落等现象, 表明镀层与基体结合良好。镀镍层和转化膜的 EDS 分析结果如图 6 所示, 表明镀镍层的磷含量接近 9% (质量分数)。锡酸镁转化膜的存在可降低镀镍层和基体之间的电位差, 避免镀

镍层失效后发生强烈的电偶腐蚀, 从成分和组织结构上为镀镍层的耐腐蚀性能提供了良好的保障。

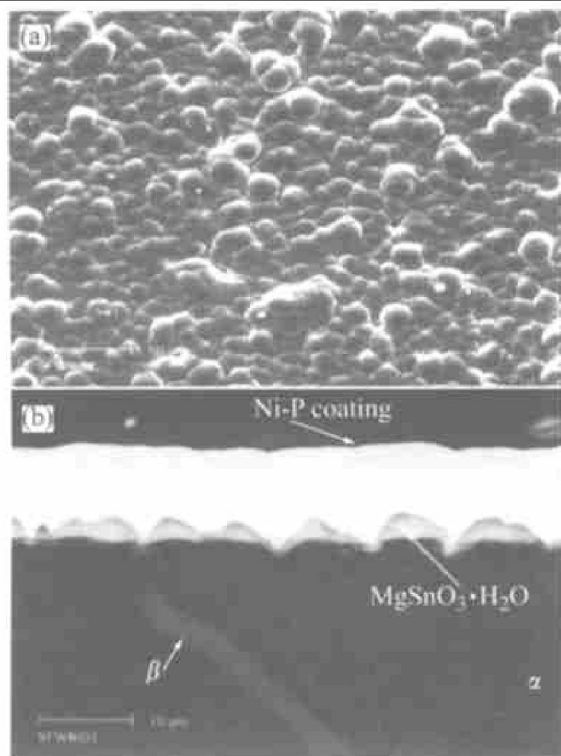


图 5 转化膜上化学镀镍层的表面(a)和截面(b)形貌

Fig. 5 Surface (a) and cross section (b) morphologies of Ni-P coating deposited on stannate conversion film formed on AZ91D alloy

2.3 锡酸盐转化处理前后及镀镍后合金的腐蚀行为

图 7 所示为 AZ91D 合金锡酸盐转化处理前后及镀镍后的样品在 3.5% NaCl 溶液中利用集气法测得的析氢速度曲线。转化处理前, AZ91D 合金在 NaCl 溶液中的析氢速率曲线斜率接近 1, 表明在整个浸泡过程中, 合金的腐蚀速率基本恒定。与转化处理前相比, 经锡酸盐转化处理后的合金在 100 h 之内的腐蚀速率明显减小, 在浸泡的初期更为明显; 随着浸泡时间的增加, 转化处理的合金的腐蚀速率逐渐增大。而转化膜上沉积镍的样品在浸泡时间内无氢气析出, 表明它对合金起到很好的防护作用。图 8 所示为 AZ91D 合金经锡酸盐转化处理前后以及转化膜上化学镀镍的样品在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线, 经锡酸盐转化处理之后合金的自腐蚀电位提高, 在相同的极化电位下, 极化电流密度降低。转化膜上沉积镍的样品, 在阳极极化过程中发生明显的钝化现象。利用线性拟合得出的腐蚀过程中的动力学参数如表 3 所示, 对比发现锡酸盐转化处理后腐蚀电流密度有所降低, 在转化

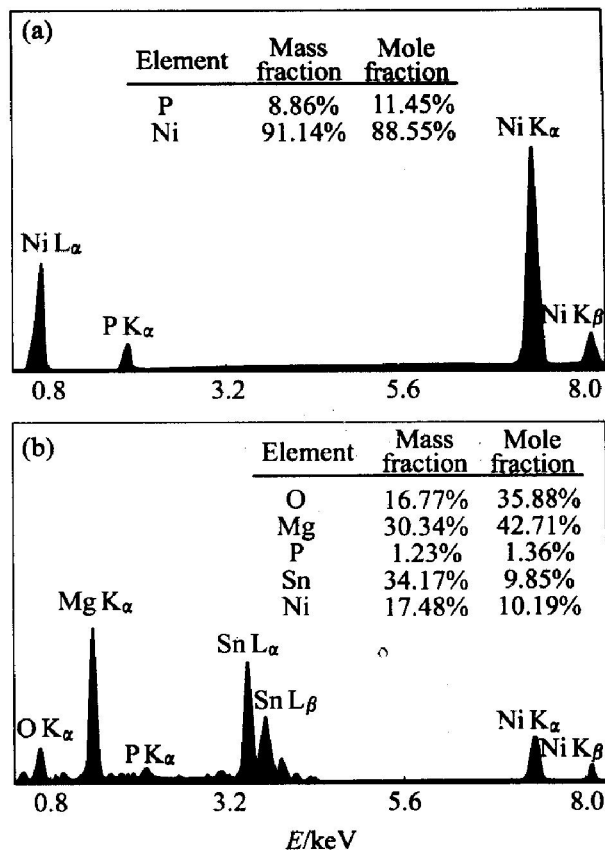


图 6 化学镀镍层(a)和转化膜(b)的能谱分析结果

Fig. 6 EDS results of Ni-P coating (a) and stannate conversion film (b)

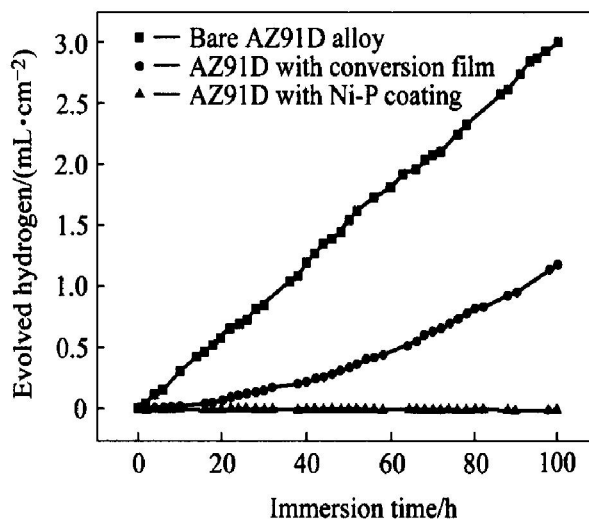


图 7 AZ91D 合金锡酸盐转化处理前后及镀镍后在 3.5% NaCl 溶液中的析氢速度曲线

Fig. 7 Hydrogen evolution rates for bare alloy, alloy specimens with chemical conversion coating and Ni-P coating immersed in 3.5% NaCl solution

膜上进行化学镀镍后, 极化阻力显著增加, 腐蚀电流密度降低 3 个数量级, 可对基体合金起到较好的防护作用。极化测试后的样品表面形貌如图 9 所示。对于铸态合金, 其初始的腐蚀形态为点蚀, 随

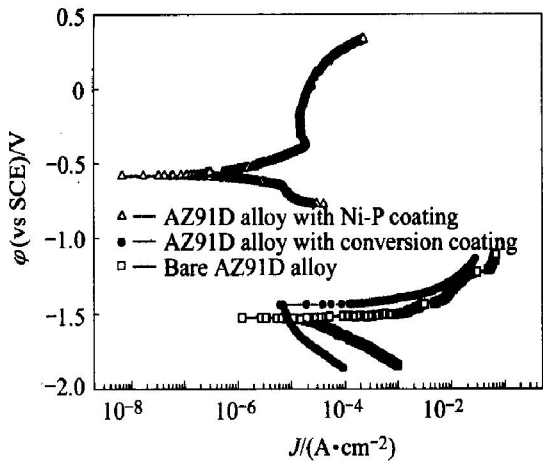


图 8 锡酸盐转化处理前后及镀镍后 AZ91D 合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 8 Potentiodynamic polarization curves for bare alloy, alloy specimens with chemical conversion coating and Ni-P coating

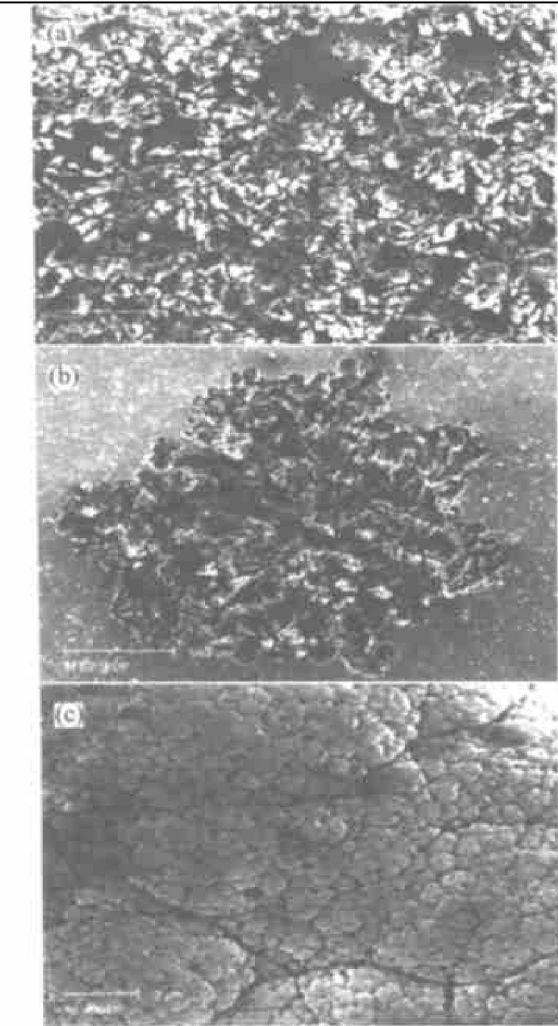


图 9 AZ91D 合金在 3.5% NaCl 溶液中极化测试后的表面形貌

Fig. 9 Surface morphologies of AZ91D alloy after potentiodynamic polarization in 3.5% NaCl solution
(a) —As cast; (b) —Conversion treated; (c) —Ni-P coating

表 3 线性拟合所得的腐蚀过程动力学参数

Table 3 Dynamic parameters derived from potentiodynamic polarization curves by liner fit			
Sample	R_p/Ω	$\phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
AZ91D	52.05	- 1.527	4.075×10^{-4}
Conversion film	74.55	- 1.444	3.641×10^{-4}
Ni-P coating	5.952×10^4	- 0.577 6	7.298×10^{-7}

着极化电位的提高,点蚀区逐渐向周围扩展,发展成全面腐蚀;锡酸盐转化处理后,合金的腐蚀形态仍为点蚀,随着阳极极化电位的提高,点蚀区域有向周围扩展的趋势;转化膜上沉积镍的样品在阳极极化到开路电位以上 1.0 V 时,也未产生蚀穿或镀层开裂的现象,只是镀镍层产生无数极其微小的蚀孔,这是由于镀层中的磷在阳极极化的过程中加速了 Ni 的溶解,产生微小的蚀孔,进而在镀层表面形成富 P 的磷化膜,提高了镀层的耐腐蚀能力。结合图 7, 8, 9 和表 3 的数据可以看出,锡酸盐转化膜对镁合金可以起到一定的防护作用,在转化膜上化学镀镍之后进一步提高了合金的耐腐蚀性能。

3 结论

- 1) AZ91D 合金经锡酸盐转化处理后形成以 $\text{MgSnO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为主要成分的膜层。在 3.5% NaCl 溶液中的浸泡实验结果表明,锡酸盐转化处理可对 AZ91D 合金起到一定的防护作用。
- 2) 锡酸盐转化膜由细小的球形颗粒密积而成,球形颗粒之间存在间隙,为转化膜上化学镀镍的前处理提供了良好的吸附条件,可在转化膜上获得组织致密的 Ni-P 涂层。
- 3) 在 3.5% NaCl 溶液中极化测试的结果表明, AZ91D 合金在阳极极化时发生明显的均匀腐蚀;化学转化处理后腐蚀形态变为局部腐蚀,腐蚀电流密度降低;转化膜上镀镍后进一步提高了耐腐蚀性能,在极化过程中发生明显的钝化,可对基体合金起到良好的防护作用。

REFERENCES

[1] 曾小勤,王渠东,吕宜振,等. 镁合金应用新进展[J]. 铸造,1998 (11): 39-43.
ZENG Xiao-qin, WANG Qu-dong, LI Yi-zhen, et al. New development of magnesium alloys application[J]. Foundry, 1998 (11): 39-43.

- [2] 师昌绪, 李恒德, 王淀佐, 等. 加速我国金属镁工业发展的建议[J]. 材料导报, 2001, 15(4): 5-6.
SHI Chang-xu, LI Heng-de, WANG Dian-zuo, et al. Propose of acceleration development of China magnesium industry[J]. Materials Review, 2001, 15(4): 5-6.
- [3] Brown R. Magnesium automotive meeting[J]. Light Metal Age, 1992(6): 18-24.
- [4] 赵志远. 稀土金属在铸造镁合金中的应用[J]. 材料工程, 1993(12): 31-34.
ZHAO Zhi-yuan. The application of rare earth metals in magnesium casting alloys[J]. Materials Engineering, 1993(12): 31-34.
- [5] Baliga C B, Tsakiroopoulos P. Development of corrosion resistant magnesium alloys—Part 1: Characterisation of splat quenched Mg-10Al and Mg-16Al alloys[J]. Materials Science and Technology, 1993, 9(6): 507-512.
- [6] Fukumoto S, Yamamoto A, Terasawa M, et al. Microstructures and corrosion resistance of magnesium implanted with nitrogen ions[J]. Materials Transactions, 2001, 42(7): 1232-1240.
- [7] Subramanian R, Sircar S, Mazumder J. Laser cladding of zirconium on magnesium for improved corrosion properties[J]. Journal of Materials Science, 1991, 26: 951-956.
- [8] Rudd A L, Breslin C B, Mansfeld F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium[J]. Corrosion Science, 2000, 42: 275-288.
- [9] Zozulin A J, Bartak D E. Anodized coating for magnesium alloys[J]. Metal Finishing, 1994(3): 39-44.
- [10] 蒋百灵, 张淑芬, 吴建国, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 454-457.
JIANG Bai-ling, ZHANG Shu-fen, WU Jian-guo, et al. Micro-flaw and phases constitution of ceramic coating formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys and their influence on corrosion resistance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 454-457.
- [11] 霍宏伟, 李 瑛, 王福会. AZ91D 镁合金化学镀镍[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(1): 14-17.
HUO Hong-wei, LI Ying, WANG Fu-hui. Electroless nickel plating on the AZ91D magnesium alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2002, 22(1): 14-17.
- [12] 吴纯素. 化学转化膜[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 1-5.
WU Chun-su. Chemical Conversion Film[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988. 1-5.
- [13] Sharma A K, Suresh M R, Bhojraj H, et al. Electroless nickel plating on magnesium alloy[J]. Metal Finishing, 1998, 45(3): 10-17.
- [14] Rajagopal I, Rajam K S, Rajagopalan S R. Plating on magnesium alloy[J]. Metal Finishing, 1990(12): 43-47.
- [15] 李 宁, 袁国伟, 黎德育. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000. 68.
LI Ning, YUAN Guo-wei, LI De-yu. Fundamental and Technology of Electroless Nickel Plating[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2000. 68.
- [16] Song G L, Atrens A, St John D. An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of magnesium alloys[A]. Hryn J. Magnesium Technology 2001[C]. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2001. 255.

(编辑 袁赛前)