模拟海洋环境中 Ni-Co 合金镀层对 AZ91D 镁合金的腐蚀防护研究

张世艳，张伦武，魏小琴，杨万均，杨小奎

（西南技术工程研究所，重庆 400039）

摘 要：目的 提高 AZ91D 镁合金的腐蚀防护性能。**方法** 采用化学镀前处理在 AZ91D 镁合金表面制备一种保护性的 Ni-Co 合金镀层。分别采用环境扫描电镜（ESEM）、X 射线衍射（XRD）和能量散射谱（EDS）分析合金镀层的表面形貌、微结构特点和化学成分。采用动电位极化（PC）和电化学阻抗谱（EIS），分析测试在模拟海洋环境（中性 3.5% NaCl 溶液）中 Ni-Co 合金镀层对 AZ91D 镁合金的腐蚀防护性能。**结果** 镁合金表面化学镀 Ni-P 镀层均匀覆盖，晶粒生长较致密，表面呈菜花状形貌，Ni-P 镀层中 P 质量分数约为 5.6%。Ni-Co 合金镀层表面均匀且呈金字塔状形貌，形成了面心固溶体（FCC），镀层中 Co 质量分数约为 31%。Ni-P 镀层和 Ni-Co 合金镀层的厚度分别约为 11 μm 和 19 μm。在模拟海洋（中性 3.5% NaCl 溶液）环境中，镁合金裸基体、化学镀前处理 Ni-P 镀层、Ni-Co 合金镀层的腐蚀电位分别为−1485、−372、−284 mV，其腐蚀电流密度分别是 3.4×10^{-5}、1.8×10^{-6}、2.9×10^{-7} A/cm^2，所拟合的电荷转移电阻分别为 4.72×10^{3}、1.70×10^{4}、2.06×10^{6} Ω/cm^2。**结论** 化学镀前处理 Ni-P 镀层可为镁合金提供较好的腐蚀防护，Ni-Co 合金镀层能够为镁合金提供更显著的腐蚀防护。

关键词：AZ91D 镁合金；化学镀；Ni-Co 合金镀层；动电位极化；电化学阻抗谱；腐蚀防护

中图分类号：TQ153 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2017)09-0229-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.036

Corrosion Resistance of Ni-Co Alloy Coating Prepared on AZ91D Magnesium Alloy in Simulated Marine Environment

ZHANG Shi-yan, ZHANG Lun-wu, WEI Xiao-qin, YANG Wan-jun, YANG Xiao-kui

(Southwest Research Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: The work aims to improve corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy. Protective Ni-Co alloy coating was prepared on AZ91D magnesium alloy by performing electroless plating pretreatment. Morphology, microstructure feature and chemical composition of the coating were analyzed by using environmental scanning electron microscope (ESEM), X-ray diffractometer (XRD) and energy dispersive spectrometer (EDS), respectively. Corrosion resistance of Ni-Co alloy coating for AZ91D magnesium alloy in simulated marine environment (neutral 3.5wt.% NaCl solutions) was analyzed and tested by using potentiodynamic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The electrolessly plated Ni-P coating on magnesium alloy was uniformly covered, cauliflower-like grains grew densely, and mass fraction of P element in the Ni-P coating was approximately 5.6wt.%. The Ni-Co alloy coating had uniform coating surface and was in pyramid-shape, formed face-centered cubic (fcc) solid solution, mass fraction of Co in the coating was approximately 31wt.%. Thickness of Ni-P and Ni-Co alloy coating was approximately 11 μm and 19 μm, respectively. In simulated marine environment (neutral 3.5wt.% NaCl

收稿日期：2017-04-05；修订日期：2017-04-26

Received：2017-04-05；**Revised**：2017-04-26

作者简介：张世艳（1985—），女，硕士，工程师，主要研究方向为自然环境试验与评价。

Biography：ZHANG Shi-yan (1985—), Female, Master, Engineer, Research focus: natural environmental test and evaluation.

solution), corrosion potential (E_{corr}) of bare magnesium alloy, Ni-P and Ni-Co alloy coatings pretreated by electroless plating was −1485 mV, −372 mV and −284 mV, respectively; corrosion current density (J_{corr}) was 3.4×10^{-5} A/cm^2, 1.8×10^{-6} A/cm^2, 2.9×10^{-7} A/cm^2, respectively; and fitted charge transfer resistance (R_{ct}) was 4.72×10^{3} Ω/cm^2, 1.70×10^{4} Ω/cm^2 and 2.06×10^{6} Ω/cm^2, respectively. The Ni-P coating pretreated by electroless plating can provide better corrosion protection for magnesium alloy while Ni-Co alloy coating provide more significant corrosion resistance for magnesium alloy.

KEY WORDS: AZ91D magnesium alloy; electroless plating; Ni-Co alloy coating; potentiodynamic polarization; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion protection

镁合金由于密度低、比强度高等特点，具有广泛的应用前景[1-2]，但其活泼的化学性质大大制约了其应用[3-4]。为了提高镁合金的耐腐蚀性能，各种表面处理手段，如阳极氧化、转化膜、气相沉积、激光表面处理、化学镀等，都已经应用于镁合金的腐蚀防护领域[5-10]。电沉积 Ni-Co 合金镀层因其具有高强度、良好的耐磨性能、高热稳定性、高热导电性和较高的电化学活性，越来越受到研究人员的关注[11]。然而，在以往的研究工作中，大多数集中于 Ni-Co 合金镀层的制备、机械性能和热稳定性的研究，对于 Ni-Co 合金镀层腐蚀防护性能研究比较有限，特别是 Ni-Co 合金镀层在镁合金表面的制备鲜有报道。

镁合金是一种难于电镀的金属，在其表面电沉积时，通常需要选择合适的前处理方法，化学镀和转化膜是较为简易且常用的前处理技术。其中，转化膜的处理液具有一定毒性，对身体和环境都有一定的危害。因此，本文首先采用化学镀前处理，在此基础上在 AZ91D 镁合金表面制备了一种保护性的 Ni-Co 合金镀层。本文主要目的是研究 Ni-Co 合金镀层的微结构特点以及在模拟海洋环境（中性 3.5% NaCl 溶液）中对 AZ91D 镁合金的腐蚀防护性能。

1 试验

1.1 试样

采用压铸 AZ91D 镁合金为试验基材，其主要成分为：w(Al)=8.77%，w(Zn)=0.74%，w(Mn)=0.18%，w(Cu)=0.001%，w(Ni)=0.001%，余量为镁。制成 20 mm×20 mm×5 mm 的试样，采用试验用 2000 目的砂纸打磨，清洗备用。

1.2 镀层制备

镀层制备前，AZ91D 镁合金需经一般前处理：（1）预磨，分别用粗砂纸和金相砂纸打磨，直至试样表面光亮平整；（2）超声波清洗、碱洗，除去试样表面油污及加工污垢；（3）酸洗，除去试样表面氧化物及锈蚀；（4）活化，进一步去除试样表面氧化物；（5）水洗，以上各步间采用蒸馏水水洗。然后进行化学镀前处理[5]，化学镀前处理的镀液成分和环境要求见表 1。最后采用直流电沉积方法在 AZ91D 镁合金表面制备 Ni-Co 合金镀层，其镀液成分和环境要求见表 2。

表 1 化学镀 Ni-P 镀层前处理镀液成分和环境要求

Tab.1 Bath compositions and operating conditions for electroless Ni-P coating

镀液成分	量值	操作条件	量值
$NiCO_3\cdot2Ni(OH)_2\cdot4H_2O$	10 g/L	pH 值	6.1
$NaH_2PO_2\cdot H_2O$	20 g/L	温度	75 ℃
$C_6H_8O_7\cdot H_2O$	5 g/L	时间	30 min
NH_4HF_2	20 g/L		
$SC(NH_2)_2$	1 mg/L		

表 2 电沉积 Ni-Co 合金镀层镀液成分和环境要求

Tab.2 Bath compositions and operating conditions for the electrodeposition of the Ni-Co alloy coating

镀液成分	量值	操作条件	量值
$NiSO_4\cdot6H_2O$	250 g/L	电流密度	5 A/dm^2
$CoCl_2\cdot6H_2O$	18 g/L	pH	3.7
H_3BO_3	30 g/L	温度	40 ℃
NaCl	10 g/L	时间	30 min

1.3 试样检测与分析

1）表面形貌与成分分析。采用 Quanta 200 环境扫描电镜（FEI Co., Ltd, the Netherlands）以及自带的 INCA 能谱分析系统（Oxford Co., Ltd, Britain），对 Ni-Co 合金镀层表面形貌和成分进行分析。

2）镀层微观结构分析。采用 D8 DISCOVER X 射线衍射仪（BRUKER AXS Co., Ltd, Germany）对 Ni-Co 合金镀层进行分析，测定主要条件：以 Cu 的 Kα辐射为射线进行扫描，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA。

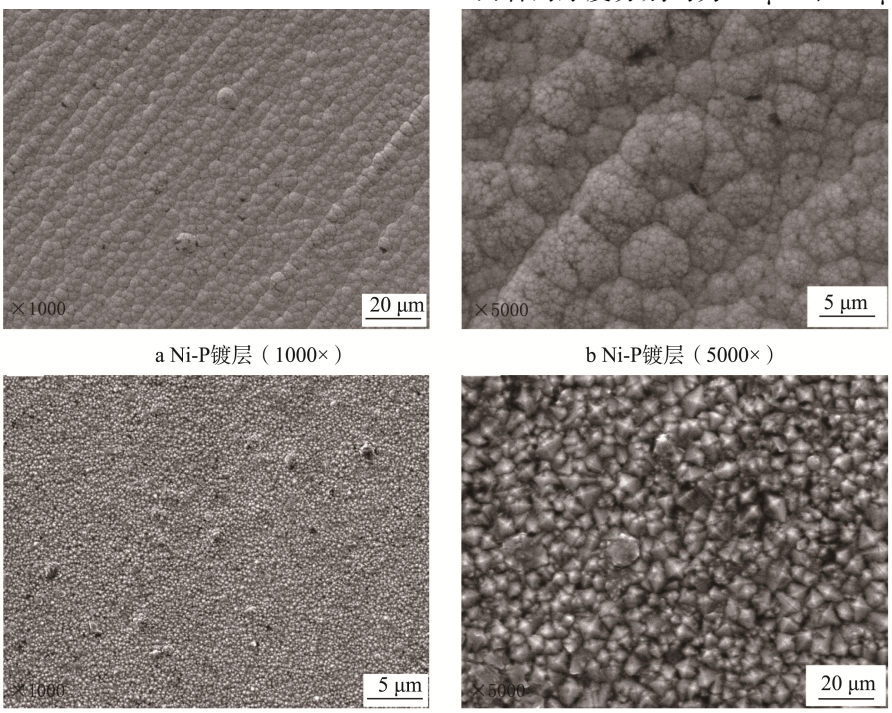
3）电化学腐蚀性能测试。采用经典三电极体系进行电化学腐蚀性能的测试。参比电极（RE）为饱和甘汞电极，辅助电极（CE）为大面积铂片，研究电极（WE）为待测试样，其有效暴露面积为 1 cm^2，采用环氧树脂密封。采用中性 3.5%NaCl 溶液作为模拟海洋环境的腐蚀测试溶液。动电位极化曲线和电化学阻抗谱分别采用 M273A 恒电位仪和配有 M5210 锁相放大器的 PAR 电化学系统进行测量。动电位极化曲线的扫描速率为 1 mV/s。电化学阻抗谱测试的交流

信号电压为 5 mV，测试频率范围为 10^5~10^{-2} Hz，测试数据采用 ZsimpWin 3.20 软件进行处理分析。电化学测试平行检测 3 次。

2　结果与分析

2.1　形貌和成分分析

Ni-P 镀层和 Ni-Co 合金镀层的表面形貌见图 1。图 1a 表明镁合金表面完全为化学镀 Ni-P 镀层均匀覆盖，晶粒生长较致密，这样有利于下一步的电沉积过程。从图 1b 可以看出，Ni-P 表面呈菜花状形貌。图 2a 为 Ni-P 镀层典型的能谱图。EDS 分析结果表明，Ni-P 镀层中 P 含量约为 5.6%（质量分数，全文同）。从图 1c 和 d 可以看出，Ni-Co 合金镀层表面均匀且呈金字塔状形貌。Ni-Co 合金镀层的典型能谱图见图 2b。EDS 分析结果表明，Ni-Co 合金镀层中 Co 含量约为 31%。镀层的横截面形貌及截面能谱分析见图 3。由图 3 可知，Ni-P 镀层和 Ni-Co 合金镀层结合紧密，两者的厚度分别约为 11 μm 和 19 μm。



a Ni-P镀层（1000×）　b Ni-P镀层（5000×）

c Ni-Co合金镀层（1000×）　d Ni-Co合金镀层（5000×）

图 1　Ni-P 镀层和 Ni-Co 合金镀层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of a, b electroless Ni-P coating and c, d Ni-Co alloy coating prepared on AZ91D magnesium alloy

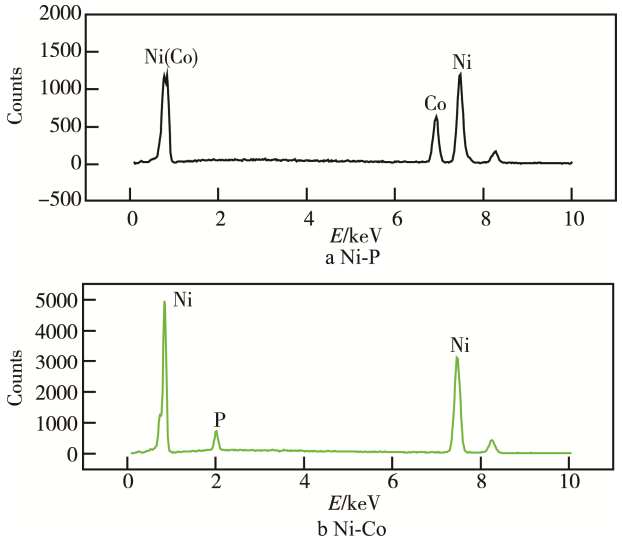


图 2　Ni-P 镀层和 Ni-Co 合金镀层能谱图

Fig.2 Typical EDS plots of (a) Ni-P coating and (b) Ni-Co alloy coating prepared on AZ91D magnesium alloy

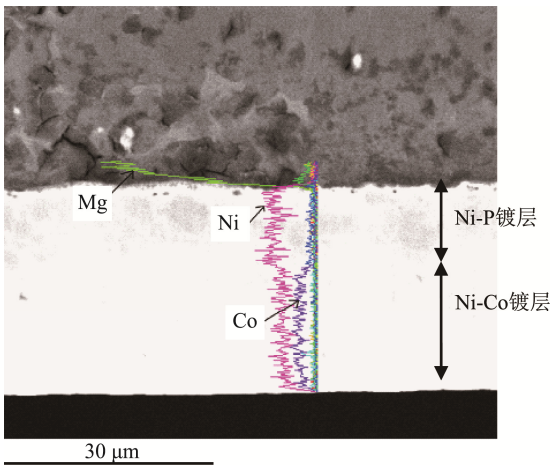


图 3　镀层横截面形貌和 EDS 分析图

Fig.3 Cross-section morphologies of coatings prepared on AZ91D magnesium alloy

2.2　微结构分析

Ni-Co 合金镀层的 X 射线衍射谱图见图 4。从图 4 可以看出，Ni-Co 合金镀层的 X 射线衍射谱图中只出现了基质金属 Ni 的衍射峰。此结果表明，Ni-Co 合金镀层晶格中，Ni 原子被 Co 原子部分取代，形成了置换固溶体[12]。图 4 表明 Ni-Co 表现出明显的(111)择优取向。

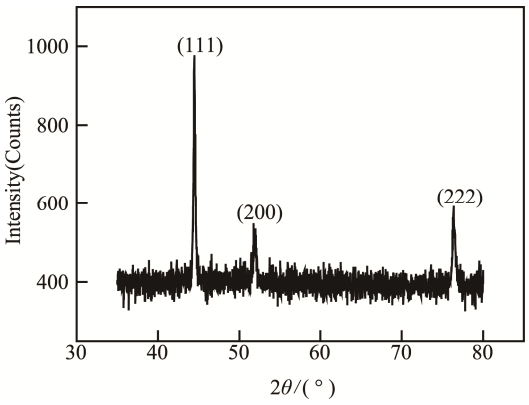


图 4　Ni-Co 合金镀层 X 射线衍射图谱

Fig.4 X-ray diffraction pattern of Ni-Co alloy coating prepared on AZ91D magnesium

2.3　腐蚀分析

2.3.1　动电位极化

镁合金裸基体、化学镀前处理 Ni-P 镀层和 Ni-Co 合金镀层三种腐蚀体系典型的动电位极化曲线见图 5。采用塔菲尔外推法，从图 5 所示极化曲线所计算得出的腐蚀电流密度（J_{corr}）、腐蚀电位（E_{corr}）、阴极塔菲尔斜率（β_c）、阳极塔菲尔斜率（β_a）和极化电阻见表 3。

由表 3 可以看出，与镁合金裸基体相比，采用化学镀前处理后腐蚀体系的腐蚀电位提高了 1113 mV，腐蚀电流密度下降为镁合金裸基体的 1/20，阳极 Tafel 斜率（1243.5 mV/decade）大幅提高，极化电阻提高 18 倍，这表明化学镀 Ni-P 镀层可以为镁合金裸基体提供较好的腐蚀防护。在此基础上电沉积 Ni-Co 合金镀层后，腐蚀体系的腐蚀电位变为−284 mV，进一步提高了 88 mV，同时腐蚀电流密度变为 2.9×10^{-7} A/cm^2，分别为化学镀前处理 Ni-P 镀层腐蚀体系和镁合金裸基体腐蚀体系的 1/6 和 1/119，极化电阻达到 87 190 Ω/cm^2，这表明 Ni-Co 合金镀层能为镁合金提供更好的腐蚀保护。

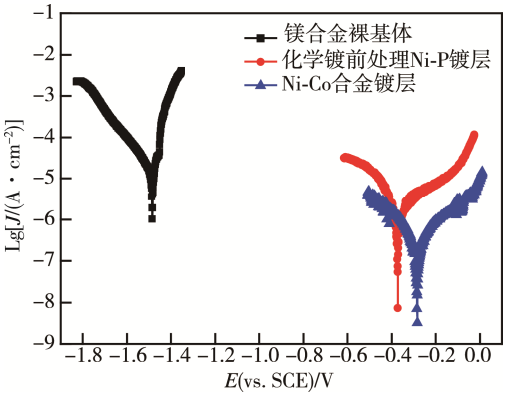


图 5　三种试样在模拟海洋环境（中性 3.5 wt. % NaCl 溶液）中典型动电位极化曲线

Fig.5 Typical potentiodynamic polarisation curves of bare magnesium alloy, pre-treated magnesium alloy and Ni-Co alloy coating coated magnesium alloy in simulated marine environment (netrual 3.5 wt. % NaCl solutions)

表 3　动电位极化腐蚀电流和电位参数

Tab.3 Electrochemical parameters calculated from the potentiodynamic polarization curves

腐蚀体系	E_{corr} (vs. SCE)/mV	J_{corr}/(A·cm^{-2})	β_a/mV	β_c/mV	R_p/(Ω·cm^{-2})
镁合金裸基体	−1485	3.4×10^{-5}	54.3	174.1	769
Ni-P 镀层	−372	1.8×10^{-6}	1243.5	200.7	14 146
Ni-Co 合金镀层	−284	2.9×10^{-7}	229.2	193.8	87 190

2.3.2　电化学阻抗谱

三种腐蚀体系在中性 3.5%NaCl 溶液中典型的 Bode 曲线和 Nyquist 曲线见图 6。镁合金裸基体、化学镀前处理 Ni-P 镀层的 Nyquist 曲线低频处均出现了低频感抗弧。低频感抗弧的出现可归结为腐蚀电极表面发生点蚀[13]。由图 6c 可以看出，Ni-Co 合金镀层的容抗弧远远大于化学镀前处理 Ni-P 镀层的容抗弧，这表明与化学镀前处理 Ni-P 镀层相比，Ni-Co 合金镀层能够为镁合金提供更有效的腐蚀防护。

采用电化学等效电路对电化学阻抗谱图进行模拟，可以分析各腐蚀防护体系在模拟海洋环境中的腐蚀机理。不同腐蚀体系在中性 3.5%NaCl 溶液中典型的 Bode 曲线及其相应的拟合曲线见图 6a、图 6b。图 7a 中的电化学等效电路图用来拟合镁合金裸基体、化学镀前处理 Ni-P 镀层的 EIS 数据，图 7b 中的电化学等效电路图用来拟合 Ni-Co 合金镀层的 EIS 数据。由图 6a 频率-模值曲线可知，镀有 Ni-Co 合金镀层的镁合金在腐蚀性介质中的阻抗模值远高于裸材和化学镀前处理镁合金的阻抗模值，分别提高了约 2 个数量级和 1 个数量级，这表明镀有 Ni-Co 合金镀层的镁

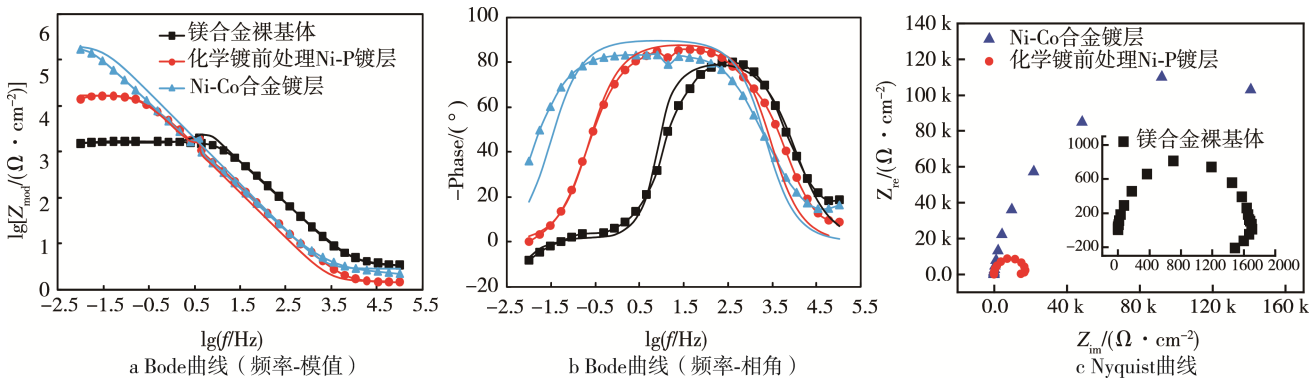


图 6　三种试样在模拟海洋环境（中性 3.5% NaCl 溶液）中典型 Bode 曲线和典型 Nyquist 曲线

Fig.6 Typical Bode plots (a and b) and Nyquist plots(c) of bare magnesium alloy, pretreated magnesium alloy and Ni-Co alloy coating coated magnesium alloy in simulated marine environment (netrual 3.5 wt. % NaCl solutions)

合金表现出最优的耐腐蚀性能，Ni-Co 合金镀层可以为镁合金提供很好的腐蚀保护作用。

图 7a 所示的等效电路由以下参数组成：溶液电阻（R_s）、电荷转移电阻（R_{ct}）、电感阻抗（R_L）、电感（L）和代表双电层电容（C_{dl}）的常相位角元件（CPE）。图 7b 所示的等效电路由以下参数组成：溶液电阻（R_s）、电荷转移电阻（R_{ct}）和常相位角元件（CPE）。由于电极表面粗糙和不均一，常相位角元件（CPE）常常用来代替双电层电容（C_{dl}）[6,14-15]。CPE 的阻抗公式如下[14]：

$$Z_{CPE}(\omega)=Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (1)$$

式中：Y_0 为一个与频率有关的常数；ω 为角频率；$j=\sqrt{-1}$；n 为代表弥散效应的指数。

电荷转移电阻（R_{ct}）是金属原子在电解质中质子化所需要的电阻。电荷转移电阻越高，表示腐蚀阻抗越高。通过以上电化学电路对阻抗图进行模拟所得拟合数据见表 4。所拟合的裸基体、化学镀前处理 Ni-P 镀层、Ni-Co 合金镀层，在 3.5%NaCl 溶液中的电荷转移电阻分别是 4.72×10^3、1.70×10^4、2.06×10^6 Ω/cm^2。因此，化学镀前处理 Ni-P 镀层在一定程度上提高了

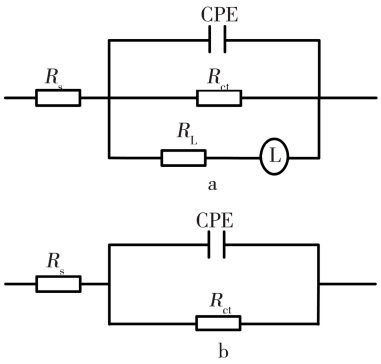


图 7　电化学等效电路图

Fig.7 Electrochemical equivalent circuits used for fitting EIS data of a bare magnesium, pre-treated magnesium alloy, b Ni–Co coating coated magnesium alloy

表 4　电化学等效电路的拟合数据

Tab.4 Fitting data of electrochemical equivalent circuit

腐蚀体系	R_s/(Ω·cm^2)	R_{ct}/(Ω·cm^2)	R_L/(Ω·cm^2)	L/(H·cm^{-2})
镁合金裸基体	3.33	4.72×10^3	2.5×10^3	11
Ni-P 镀层	0.06	1.70×10^4	4.78	5.01×10^{-10}
Ni-Co 合金镀层	2.89	2.06×10^6		

镁合金的耐腐蚀性能。Ni-Co 合金镀层的阻抗值与裸基体相比提高了近 3 个数量级，这表明电沉积 Ni-Co 合金镀层进一步提高了镁合金的耐腐蚀性能，与前面的极化曲线分析一致。

3　结论

1）通过化学镀 Ni-P 前处理，在 AZ91D 镁合金上成功制备了具有腐蚀防护性的 Ni-Co 合金镀层。

2）SEM 和 EDS 分析表明，Ni-Co 合金镀层表面呈锥形颗粒状，Co 元素在合金镀层中的质量分数约为 31%。

3）XRD 分析表明，Ni-Co 合金镀层呈现出基质金属 Ni 以及面心立方晶体结构的置换固溶体。

4）化学镀前处理 Ni-P 镀层和 Ni-Co 合金镀层都能提高 AZ91D 镁合金在模拟海洋环境（中性 3.5%NaCl 溶液）中的耐腐蚀性能，但前处理 Ni-P 化学镀层提供的腐蚀保护作用有限，Ni-Co 合金镀层能够更好地为镁合金提供腐蚀保护，可以促进 AZ91D 镁合金更广泛的应用。

参考文献：

[1]　FRIEDRICH H, SCHUMANN S. Research for a "New Age of Magnesium" in the Automotive Industry[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117(3): 276-281.

[2]　吉泽升，辛明德，梁维中，等. 压铸镁合金的研究现

状及应用前景[J]. 新材料产业, 2003(7): 19-22.
JI Ze-sheng, XIN Ming-de, LIANG Wei-zhong, et al. Development Status and Prospect of Die-casting Magnesium[J]. Advanced Materials Industry, 2003(7): 19- 22.

[3] SONG G L, BOWLES A L, STJOHN D H. Corrosion Resistance of Aged Die Cast Magnesium Alloy AZ91D[J]. Materials Science Engineering A, 2004, 366: 74-86.

[4] LIU L J, SCHLESINGER M. Corrosion of Magnesium and Its Alloys[J]. Corrosion Science, 2009, 51: 1733-1737.

[5] 曲彦平, 姜燚. 镁合金化学镀电镀复合镀层的制备[J]. 表面技术, 2009, 38(6): 61-63.
QU Yan-ping, JIANG Yi. Preparation of Composite Deposit by Electroless and Electric Plating on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 61-63.

[6] 杨小奎, 张涛, 张世艳, 等. 环氧富锌涂层对 AZ91D 镁合金的腐蚀防护能力研究[J]. 装备环境工程, 2014(2): 18-23.
YANG Xiao-kui, ZHANG Tao, ZHANG Shi-yan, et al. Research on the Corrosion Protection Properties of Zn-rich Epoxy Coating Provided for AZ91D Magnesium Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014(2): 18-23.

[7] 佘祖新, 牟献良, 王玲, 等. 超疏水表面在提高镁合金耐蚀性能上的研究进展[J]. 装备环境工程, 2016(12): 120-127.
SHE Zu-xin, MOU Xian-liang, WANG Ling, et al. Research Progress of Superhydrophobic Surfaces in Improving Corrosion Resistance of Magnesium Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016(12): 120-127.

[8] 毛鑫光, 马进, 沈杰, 等. 锌镁合金防腐蚀镀层的制备工艺研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2013(9): 761-765.
MAO Xin-guang, MA Jin, SHEN Jie, et al. Progress in Preparation of Corrosion Resistant Zinc-Magnesium Alloying Coating[J]. Corrosion & Protection, 2013(9): 761-765.

[9] 李文钊, 王波, 郭毅, 等. AZ91D 镁合金表面铈转化膜及环氧/氟碳涂层附着性研究[J]. 表面技术, 2013, 42(6): 63-66.
LI Wen-zhao, WANG Bo, GUO Yi, et al. Adhesive Performance of Ce Conversion Coating/Epoxy Resin (Fluorocarbon Resin) Composite Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2013, 42(6): 63-66.

[10] 林锐, 刘朝辉, 王飞, 等. 镁合金表面改性技术现状研究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 124-131.
LIN Rui, LIU Zhao-hui, WANG Fei, et al. Development of Corrosion Surface Modification Technology for Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2016, 45(4): 124-131.

[11] MEENU S, EZHIL SELVI V, WILLIAM GRIPS V K, et al. Corrosion Resistance and Microstructure of Electrodeposited Nickel-Cobalt Alloy Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2006 (201): 3051- 3060.

[12] TURY B, LAKATOS M, ROY S. Effect of Pulse Parameters on the Passive Layer Formation on Pulse Plated Ni-Co Alloys[J]. Applied Surface Science, 2007(253): 3103-3108.

[13] LIU K X, XIANG Y H, HU W B, et al. A Review of Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloys[J]. Aerospace Material & Technology, 2001(31): 21-25.

[14] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 20-35.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An Introduction of Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: China Science Press, 2002: 20-35.

[15] ZHANG S Y, LI Q, YANG X K, et al. Corrosion Resistance of AZ91D Magnesium Alloy with Electroless Plating Pretreatment and Ni-TiO_2 Composite Coating[J]. Materials Characterization, 2016, 61: 269-276.