铜钴镍离子对镁合金微弧氧化膜的影响

邵忠财，戴诗行，张瑜，赵佳新，代永祺，魏守强

（沈阳理工大学 环境与化学工程学院，沈阳 110159）

摘 要：目的 提高镁合金微弧氧化膜的耐蚀性。**方法** 在 Na_2SiO_3-NaOH-$Na_2B_4O_7$ 组成的电解液体系中，分别加入铜离子、钴离子和镍离子对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化，研究离子种类和组成对膜层性能的影响。采用点滴实验测试膜层的耐蚀性，采用电化学工作站测试膜层的电化学性能，采用扫描电子显微镜（SEM）和能谱分析（EDS）对微弧氧化膜层的表面形貌和元素组成进行分析。**结果** 电解溶液中加入钴离子、铜离子、镍离子后，镁合金微弧氧化膜的耐腐蚀性能均有提高。其中铜离子的影响最大，加入 1.5 g/L 的铜离子后，镁合金微弧氧化膜的点滴时间提高了 77.3 s，膜层耐腐蚀性能显著提高。电化学测试结果得出，不加金属离子的氧化膜的腐蚀电流密度为 1.092×10^{-5} A/cm^2，腐蚀电位为–1.487 V；加入钴、铜、镍离子浓度分别为 2、1.5、3 mol/L 时，腐蚀电流密度分别为 3.912×10^{-6}、6.027×10^{-6}、2.167×10^{-6} A/cm^2，腐蚀电位分别为–1.412、–0.832、–1.047 V；加入金属离子制得的微弧氧化膜的腐蚀电流密度均降低了 1 个数量级，腐蚀电位不同程度地正移，其中加入铜离子后腐蚀电位提高了 0.655 V。加入金属离子后，陶瓷膜表面空隙和孔洞数量不同程度地变浅和减少，增加了膜层的致密性和均匀性。**结论** 电解液中添加一定量的铜、钴、镍离子均能够提高 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层的耐蚀性，其中铜离子的效果最明显。

关键词：镁合金；微弧氧化；耐蚀性；铜离子；钴离子；镍离子

中图分类号：TG174.45 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)04-0127-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.019

Effects of Copper, Cobalt and Nickel Ions on Micro-arc Oxidation Film of Magnesium Alloy

SHAO Zhong-cai, DAI Shi-hang, ZHANG Yu, ZHAO Jia-xin, DAI Yong-qi, WEI Shou-qiang

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the corrosion resistance of magnesium alloy micro arc oxidation film. Copper, cobalt and nickel ions were respectively added to the electrolyte system composed of Na_2SiO_3-NaOH-$Na_2B_4O_7$ for micro arc oxidation of AZ91D magnesium alloy. The effect of ion species and composition on the film properties was studied. The corrosion resistance of film was measured by drop test; the electrochemical performance of film was measured by electrochemical workstation; the surface morphology and elements of generated micro-arc oxidation film were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy spectrum diagram (EDS). When cobalt ion, copper ion and nickel ion were added into the electrolytic solu-

收稿日期：2017-09-15；修订日期：2018-01-15

Received：2017-09-15；**Revised**：2018-01-15

基金项目：辽宁省“大学生创新创业训练计划”项目（201610144011）；辽宁省自然科学基金（201602648）

Fund：Supported by Liaoning Province Student’s Platform for Innovation and Entrepreneurship Training Program (201610144011), Natural Science Foundation of Liaoning Province (201602648)

作者简介：邵忠财（1967—），男，博士，教授，主要研究方向为表面工程。

Biography：SHAO Zhong-cai(1967—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

通讯作者：魏守强（1962—），男，硕士，教授，主要研究方向为表面工程。

Corresponding author：WEI Shou-qiang (1962—), Male, Master, Professor, Research focus: surface engineering.

tion, the corrosion resistance of the micro arc oxidation film on the magnesium alloy was improved and the copper ion played the most important role. With addition of 1.5 g/L copper ions, the drop time of micro arc oxidation film on magnesium alloy was improved by 77.3 s, and the corrosion resistance of the film increased significantly. From polarization curve analysis, the corrosion current of oxide film without metal ions was 1.092×10^{-5} A/cm^2 and the corrosion potential was 1.487 V. When concentration of cobalt, copper and nickel ions was respectively 2 mol/L, 1.5 mol/L and 3 mol/L, the corrosion current was respectively 3.912×10^{-6} A/cm^2, 6.027×10^{-6} A/cm^2 and 2.167×10^{-6} A/cm^2 and thecorrosion potential was respectively 1.412 V, 0.832 V and 1.047 V. The corrosion current of the micro arc oxidation film prepared by adding metal ions reduced by 1 orders of magnitude, and the positive shift of the potential was in different degrees. Added with copper ions, the corrosion potential increased by 0.655 V. With the addition of metal ions, the number of voids and holes on the surface of the micro arc oxidation film reduced and decreased in a certain degree, which increasedthe density and uniformity of the film. The addition of a certain amount of copper, cobalt and nickel ions in the electrolyte can improve the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy micro arc oxide film, in which the effect of copper ion was the most obvious.

KEY WORDS: magnesium alloy; micro arc oxidation; corrosion resistance; copper ions; cobalt ions; nickel ions

镁元素在自然界中含量丰富，分布广泛，尤其在海水中存在着大量的镁资源。镁合金是以镁为基础加入其他元素组成的合金，具有密度小、比强度和比刚度高、耐有机物和碱的腐蚀性能好等优点，被广泛应用于汽车、电子通讯、航空航天、机械制造、电子通讯等领域，因此被称为“21 世纪最具发展潜力的绿色工程材料”[1-8]。但由于镁合金的耐蚀性差，其应用也受到了一定的限制。目前，较常用的防腐蚀技术是阳极氧化处理、化学转化膜处理和微弧氧化处理等。

微弧氧化是近年来很受欢迎的一种新型表面处理技术，是将镁合金、铝合金等易被腐蚀的合金浸入特定的电解液中，通过化学反应、电化学反应以及等离子体化学反应的方式使其表面生成一层陶瓷膜的技术[9-10]。微弧氧化过程中电解液组成、电压、电流密度、氧化时间等都会影响所得陶瓷膜的性能，其中电解液组成最关键[11-13]。本文主要对 AZ91D 镁合金基体进行微弧氧化，在其基础溶液中添加铜、钴、镍离子，研究不同金属离子对提高镁合金表面耐蚀性的影响。

1 实验

1.1 材料及工艺

采用 30 mm×20 mm×10 mm 铸态 AZ91D 镁合金试样，先经 400#砂纸在抛光机上打磨，再用 1000#水砂纸进行打磨除污后，作为工作阳极，不锈钢作为阴极进行微弧氧化处理。

实验过程中，采用自行研制的微弧氧化装置进行实验，工艺参数为：电流密度 1 A/dm^2（用手动加压的方式使其在微弧氧化过程中保持不变），频率 600 Hz，占空比 20%，时间 30 min。实验采用由 Na_2SiO_3-NaOH-$Na_2B_4O_7$ 组成的电解盐体系，其中各组分含量分别为：硅酸钠 60 g/L，氢氧化钠 20 g/L，硼砂 25 g/L。

在上述溶液的基础上分别添加不同质量浓度（1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 g/L）的经 EDTA 络合的钴离子、氨水络合的铜离子、柠檬酸络合的镍离子，研究金属离子对镁合金微弧氧化膜层性能的影响。

1.2 性能测试及组织观察

1）常温下利用质量分数为 3.5%的硫酸铜溶液进行点滴试验，记录从溶液滴到膜层表面至表面出现均匀可见小黑点的时间，该时间即为点滴时间。点滴时间长则陶瓷膜的耐蚀性好。在本实验中为了减小实验误差采取重复试验的方法，进行三次测量取其平均值。

2）采用上海华辰公司的 CHI660E 型电化学工作站对微弧氧化膜进行电化学检测，测试使用三电极体系，试样为工作电极，辅助电极使用铂电极，参比电极使用饱和甘汞电极。测试的试验区域面积为 1 cm^2，3.5%NaCl 溶液作为腐蚀介质。扫描速率为 0.005 V/s，扫描频率为 10^6~0.1 Hz，常温测试。

3）采用 Tescan VEGA3 扫描电子显微镜（SEM）观察膜层的微观形貌，采用能谱仪（EDS）分析元素组成。

2 结果与讨论

2.1 Cu、Co、Ni 离子最佳用量的确定

在基础溶液中，通过微弧氧化技术所制得的镁合金陶瓷膜，其点滴时间为 48.3 s。图 1 为在电解液中添加不同金属离子时浓度对膜层点滴时间的影响，得

到的时间-浓度曲线均在 48.3 s 的基础上呈现先增加后减小的趋势。由图 1 可以看出，加入适当浓度的铜离子、镍离子、钴离子，可使微弧氧化膜的点滴时间由原来的 48.3 s 分别提高到 125.6、99.5、84.3 s，膜层的耐腐蚀性能得到显著提高。

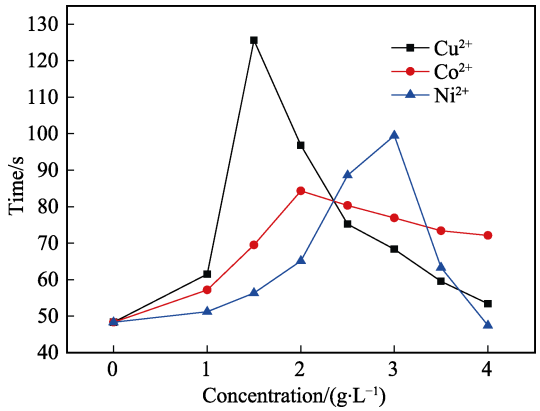


图 1　溶液中添加金属离子浓度与膜层点滴时间关系

Fig.1 Relation between the concentration of metal ions added in solution and the dropping time of film

在基础溶液中分别加入不同浓度铜离子制备微弧氧化膜层，当铜离子质量浓度低于 1 g/L 时，膜层的点滴时间随浓度缓慢提高，耐蚀性提高并不明显，随着浓度的进一步增加，点滴时间随浓度急剧提高。当铜离子质量浓度为 1.5 g/L 时，点滴时间达到 125.6 s，较未加入铜离子时的微弧氧化膜层提高了 77.3 s，耐腐蚀性明显提升，达到最佳。然而随着铜离子浓度继续升高，点滴时间开始降低。这是因为铜离子浓度过高，溶液出现沉淀，膜层出现烧焦现象，导致膜层的均匀致密性变差，耐腐蚀性降低。

在基础溶液中分别加入不同浓度钴离子制备微弧氧化膜层，随着钴离子浓度逐渐升高，点滴时间呈现均匀上升趋势。当钴离子质量浓度为 2 g/L 时，形成的微弧氧化膜层的点滴时间达到 84.3 s，但是当质量浓度超过 2 g/L 时，点滴时间变化缓慢，趋于平缓，耐蚀性提高不明显。随着钴离子浓度的增加，镁合金表面火花放电现象加剧，局部出现火花大而密的现象，膜层表面粗糙，耐蚀性降低。

在基础溶液中加入不同浓度镍离子制备微弧氧化膜层，当质量浓度低于 2 g/L 时，膜层点滴时间随浓度变化缓慢，当质量浓度由 2 g/L 上升到 3 g/L 时，点滴时间明显上升，最长达到 99.5 s。浓度继续升高，膜层的点滴时间开始下降，当达到 4 g/L 时，点滴时间降至 47.4 s，低于基础溶液所制得的陶瓷膜的点滴时间。此时可能因为镍离子浓度过高，溶液稳定性变差，使膜层出现疏松、孔洞，导致膜层的耐腐蚀性降低。由此可以看出，在基础溶液中加入铜、钴、镍离子后，陶瓷膜的耐蚀性都有所提高，但铜离子对其影响最大，钴离子对其影响最小。

2.2　极化曲线分析

图 2 为电解液添加不同金属离子时微弧氧化膜层的极化曲线，表 1 为对应图 2 各极化曲线的腐蚀电流和腐蚀电位。由表 1 和图 2 可知，添加金属离子类型不同，微弧氧化膜层的腐蚀电流和腐蚀电位也不同。对比表 1 数据可知，加入不同金属离子制得的微弧氧化膜比在基础溶液中制得的微弧氧化膜的腐蚀电流低 1 个数量级，腐蚀电位不同程度地正移，其中加入铜离子后腐蚀电位提高了 0.655 V，说明加入金属离子后制得的微弧氧化膜的耐蚀性在一定程度上增强。

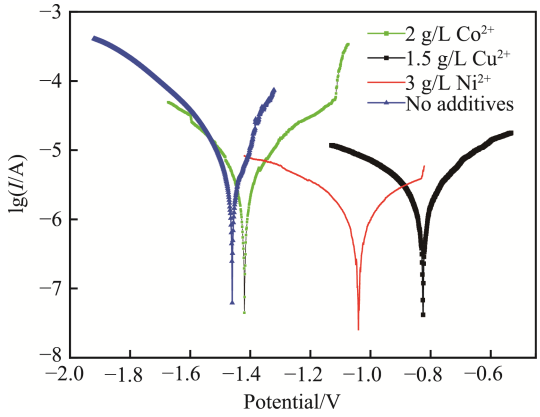


图 2　电解液添加不同金属离子时镁合金微弧氧化膜层的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of micro arc oxidation film on magnesium alloy by adding different metal ions in electrolyte

表 1　电解液添加不同金属离子时微弧氧化膜层对应腐蚀电流和腐蚀电位

Tab.1 When the electrolyte is added with different metal ions, the corresponding corrosion current and corrosion potential of the micro arc oxidation film

Solution type	Concentration/(g·L^{-1})	J_{corr}/(×10^{-6} A·cm^{-2})	E_{corr}/V
Co^{2+}	2	3.912	−1.412
Cu^{2+}	1.5	6.027	−0.832
Ni^{2+}	3	2.167	−1.047
No additives		10.92	−1.487

2.3　阻抗谱分析

图 3 是电解液添加不同金属离子时微弧氧化膜层的电化学阻抗图谱。已知电化学阻抗的半径越大，电阻越大，耐腐蚀性越好。从图 3 可以看出，未加入金属离子所制得的陶瓷膜的阻抗弧很小，而加入金属离子所形成的微弧氧化膜的容抗弧半径要大很多。其中，加入铜离子所形成的微弧氧化膜层的容抗弧最大，大大增强了镁合金的耐腐蚀性；加入钴离子所形

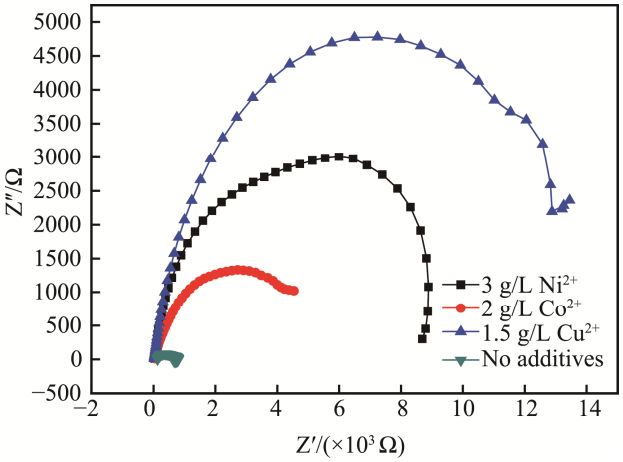


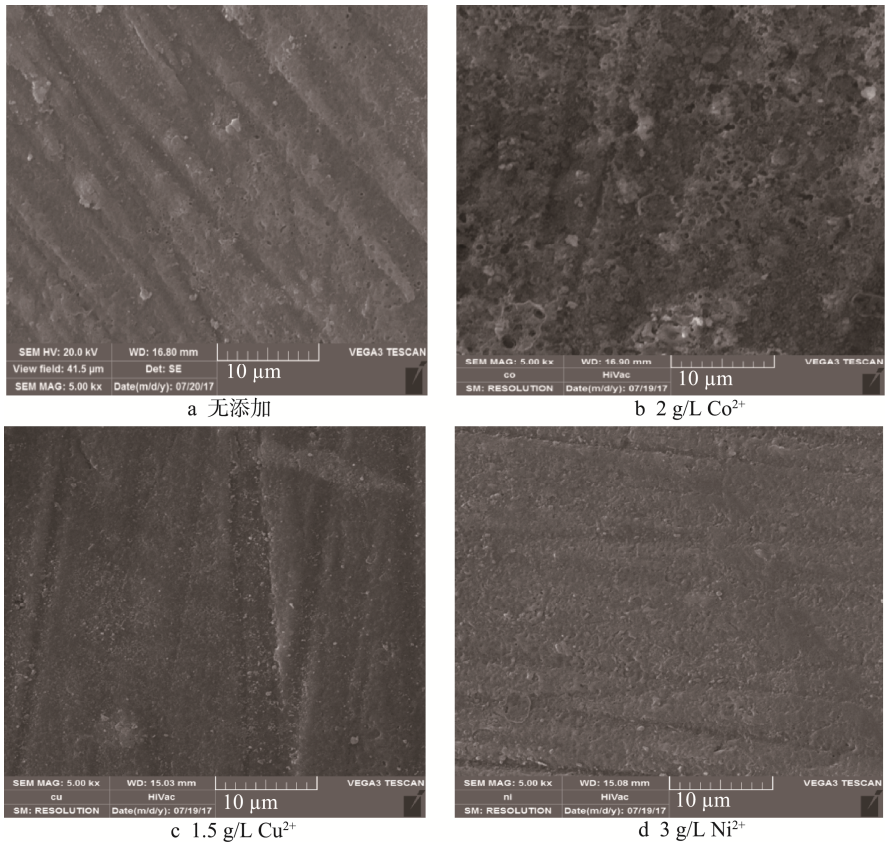
图 3　电解液添加不同金属离子时镁合金微弧氧化膜层的电化学阻抗图谱

Fig.3 Electrochemical impedance spectroscopy of micro arc oxidation film on magnesium alloy with different metal ions added to electrolyte

成的微弧氧化膜的容抗弧增加较小，耐腐蚀性提高不明显。这与上述极化曲线分析结果一致。

2.4　SEM 分析

图 4 为电解液添加不同金属离子时微弧氧化膜层的微观形貌。从图 4a 可以看出，在未加入金属离子的陶瓷膜表面有很多较长、较深的空隙且孔洞较大，这些孔洞是由于微弧氧化时熔融态的氧化物喷涌形成的气体通道。从图 4b 可以看出，加入 2 g/L 钴离子的陶瓷膜表面空隙减少，但出现了更多大小不一的孔洞，也正是由于这些孔洞的增加导致腐蚀电位变化不明显，耐腐蚀性能提高较少。从图 4c 可知，加入质量浓度为 1.5 g/L 铜离子，膜层孔洞数量明显减少，孔径变小，提高了陶瓷膜的耐腐蚀性，使电位正移；孔隙深度稍微变浅，使膜层的光滑性和均匀性也有所提高。从图 4d 可以看出，加入 3 g/L 镍离子的陶瓷膜表面空隙变浅，孔洞数量减



a 无添加　b 2 g/L Co^{2+}

c 1.5 g/L Cu^{2+}　d 3 g/L Ni^{2+}

图 4　电解液添加不同金属离子时镁合金微弧氧化膜层的微观形貌

Fig.4 Microstructure of micro arc oxidation film on magnesium alloy by adding different metal ions in electrolyte

少，因此耐腐蚀性增强，均匀性也有所提高。

2.5　EDS 分析

对比图 5a 和图 5b 可得，与无添加膜层相比，添加钴离子后的膜层中 Mg、Al、Zn 含量降低，O 含量升高，新增元素 Co 的质量分数为 0.42%。对比图 5c 与图 5a 可以看出，加入铜离子后的膜层与无添加的膜层相比，Mg、O、Si 含量降低，Al、Zn 含量升高，新增元素 Cu 的质量分数为 0.57%。对比图 5d 与图 5a 可以看出，添加镍离子的膜层与无添加的膜层相比，Mg、O、Al 含量有所下降，Si、Zn 含量有所提高，新增元素 Ni 的质量分数为 0.38%。由于

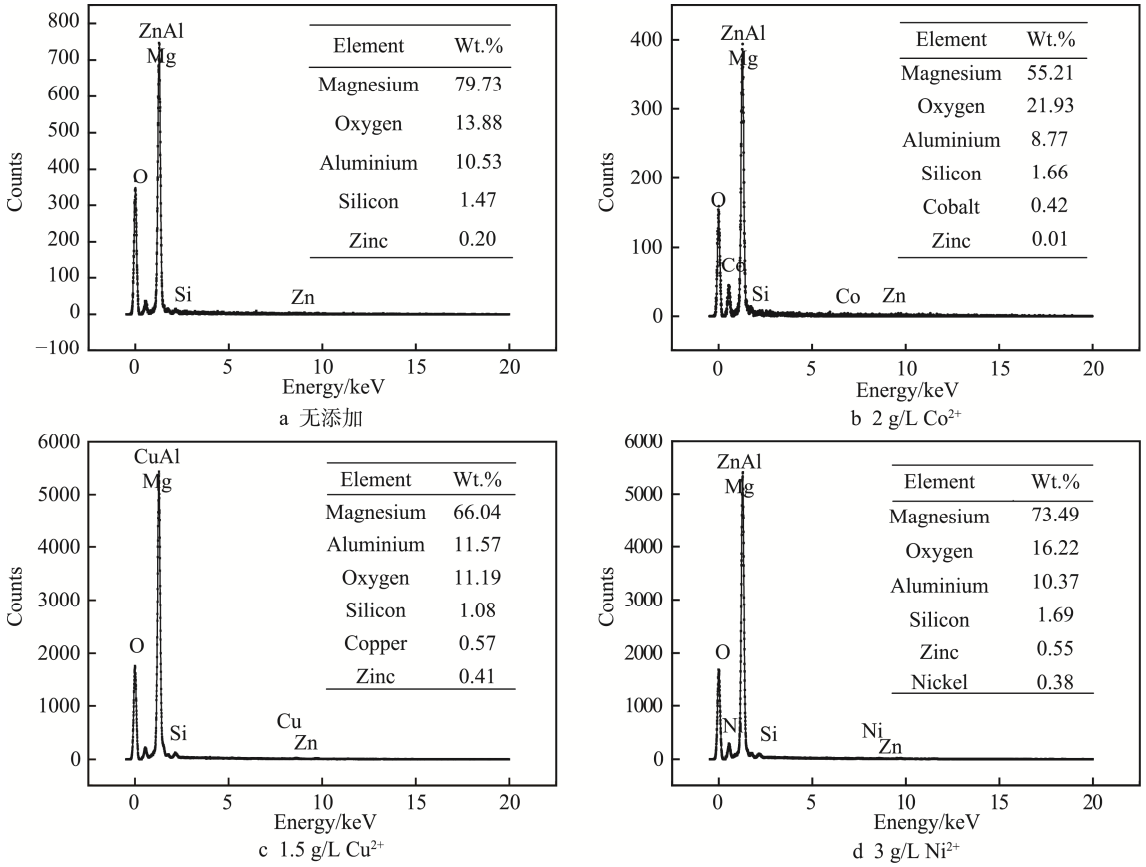


图 5　微弧氧化陶瓷膜的 EDS 分析

Fig.5 EDS analysis of microarcoxide ceramic film

电解液中添加金属离子，使得微弧氧化膜层的组成和结构发生了变化，导致膜层的性能也发生了变化。

3　结论

1）在电解液中添加钴离子、铜离子、镍离子均能提高膜层的耐腐蚀性能。随着钴离子、铜离子、镍离子浓度逐渐升高，点滴时间呈先增加后减少的趋势，分别在 2、1.5、3 g/L 时达到最大值，膜层耐蚀性最好。其中铜离子影响最大，较未加入铜离子时的点滴时间提高了 77.3 s，膜层耐腐蚀性明显提升。

2）加入钴离子、铜离子、镍离子制得的微弧氧化膜比在基础溶液中制得的微弧氧化膜的腐蚀电流密度低 1 个数量级，腐蚀电位不同程度地正移，容抗弧半径变大。其中加入铜离子后制备膜层的腐蚀电位比未添加铜离子膜层的腐蚀电位正移了 0.655 V，与点滴实验结果相符。

3）加入铜离子、镍离子之后，陶瓷膜表面空隙和孔洞数量不同程度地变浅和减少，致密性和均匀性提高。

参考文献：

[1]　冯美斌, 褚东宁, 敖炳秋, 等. 世界汽车镁合金材料技术的新进展[J]. 汽车工艺与材料, 2008(3): 1-6.
FENG Mei-bin, CHU Dong-ning, AO Bing-qiu, et al. New Progress in World Auto Mobile Magnesium Alloy Materials Technology[J]. Automotive Technology and Materials, 2008(3): 1-6.

[2]　张春香, 陈培磊, 陈海军, 等. 镁合金在汽车工业中的应用及其研究进展[J]. 铸造技术, 2008(4): 531—535.
ZHANG Chun-xiang, CHEN Pei-lei, CHEN Hai-jun, et al. The Application of Magnesium Alloy in Automobile Industry and Its Research Progrees[J]. Casting Technology, 2008(4): 531-535.

[3]　康鸿跃, 陈善华, 马永平, 等. 镁合金在军事装备中的应用[J]. 金属世界, 2008(1): 61-64.
KANG Hong-yue, CHEN Shan-hua, MA Yong-ping, et al. Application of Magnesium Alloy in Military Equipment [J]. Metal World, 2008(1): 61-64.

[4]　陈宏, 郝建民, 冯忠绪. 微弧氧化机理及电击穿模型[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2008(5): 116-119.
CHEN Hong, HAO Jian-min, FENG Zhong-xu. Microarc Oxidation Mechanism and Electrical Breakdown Model [J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2008(5): 116-119.

[5]　赵晓鑫, 马颖, 孙刚. 镁合金微弧氧化研究进展[J]. 铸造技术, 2013, 34(1): 45-47.

ZHAO Xiao-xin, MA Ying, SUN Gang. Research Progress of Microarc Oxidation of Magnesium Alloys [J]. Foundry Technology, 2013, 34(1): 45-47.

[6] FAN X, WANG Y, ZOU B, et al. Preparation and Corrosion Resistance of MAO/Ni-P Composite Coat on Mg Alloy[J]. Applied Surface Science, 2013, 277: 272-280.

[7] 史文方, 周昆. 我国镁合金的开发应用现状及展望[J]. 汽车工艺与材料, 2004(6): 32-37.
SHI Wen-fang, ZHOU Kun. Development and Application Status and Prospect of Magnesium Alloys in China[J]. AutombileTechnology & Material, 2004(6): 32-37.

[8] 陈宏, 郭亚欣, 宫月, 等. 镁合金微弧氧化工艺参数研究[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 34-39.
CHEN Hong, GUO Ya-xin, GONG Yue, et al. Study on the Parameters of Magnesium Alloy Microarc Oxidation [J]. Surface Technology, 2017, 46(5): 34-39.

[9] 段关文, 高晓菊, 满红, 等. 微弧氧化研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2010, 33(5): 102—106.
DUAN Guan-wen, GAO Xiao-ju, MAN Hong, et al. The Study on the Research Progress of Microarc Oxidation [J]. Science and Engineering of Weapons Materials, 2010, 33(5): 102-106.

[10] 范松岩. 镁合金微弧氧化电解液配方及膜层着色研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008.
FAN Song-yan. Study on the Formulation of Magnesium Alloy Microarc Oxidation Electrolyte and Film Layer Coloring [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2008.

[11] 赵晴, 胡勇, 杜楠. 氧化时间对 MB8 镁合金微弧氧化膜的影响[J]. 航空材料学报, 2007(6): 55-58.
ZHAO Qing, HU Yong, DU Nan. Effects of Oxidation Time on Microarc Oxidation of MB8 Magnesium Alloy [J]. Journal of Aviation Materials, 2007(6): 55-58.

[12] 刘荣明, 郭锋, 张妍, 等. 硅酸盐体系电解液组成对铝合金微弧氧化的影响[J]. 内蒙古工业大学学报(自然科学版), 2007(2): 101-105.
LIU Rong-ming, GUO Feng, ZHANG Yan, et al. The Influence of Electrolyte Composition on Microarc Oxidation of Aluminum Alloy [J]. Journal of Inner Mongolia University of Technology (Natural Science Edition), 2007(2): 101-105.

[13] 李玉海, 赵艳, 李宝毅, 等. 不同电解液对 2A12 铝合金微弧氧化膜耐磨性能的影响[J]. 功能材料, 2011, 42(S2): 354-357.
LI Yu-hai, ZHAO Yan, LI Bao-yi, et al. Effects of Different Electrolytes on the Abrasion Resistance of the Microarc Oxidation Film of 2A12 Aluminum Alloy [J]. Functional Materials, 2011, 42(S2): 354-357.