

· 腐蚀与防护 ·

等离子体电解渗碳对 AZ91D 镁合金耐蚀性的影响

Influence of Plasma Electrolytic Carburizing on Corrosion Resistance of AZ91D Magnesium Alloy

樊斌锋, 李奇辉, 董海荣

(兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

FAN Bin-feng, LI Qi-hui, DONG Hai-rong

(School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

摘要: 将 AZ91D 镁合金在甘油碳酸钠电解液中进行等离子体电解渗透处理。利用 SEM, XRD 分析试样的表面形貌及相组成, 用极化曲线及点滴实验分析其耐蚀性。结果表明: 经过处理后的试样形成不均匀的表面形貌, 并存在含碳的新物相; 自腐蚀电流密度明显减小, 自腐蚀电位正移; 点滴实验的变色时间延长。渗碳层在一定程度上提高了基体的耐蚀性。

关键词: AZ91D 镁合金; 等离子体电解渗碳; 极化曲线; 耐蚀性

Abstract: The AZ91D magnesium alloy was treated by plasma electrolytic penetration in glycerin sodium carbonate electrolyte. The surface morphology and phase composition of the prepared sample were analyzed by SEM and XRD respectively. Additionally, polarization curve and dropping experiment were used to analyse its corrosion resistance. The results indicate that the treated sample forms a heterogeneous surface morphology and possesses a new phase containing carbon; its self-corrosion current density decreases sharply and its self-corrosion potential shifts positively; the discoloration time of the dropping experiment is extended. It is shown that carburized layer can improve the corrosion resistance of the matrix to some extent.

Key words: AZ91D magnesium alloy; plasma electrolytic carburizing; polarization curve; corrosion resistance

中图分类号: TG 156.8⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-4742(2014)05-0029-03

0 前言

镁合金具有许多优异的性能。然而, 镁的标准电极电位较低, 决定了其耐蚀性较差^[1-2]。只有较好地解决镁合金的腐蚀问题, 才能扩大其应用领域。镁合金表面改性的主要方法有: 化学镀、电镀、喷涂、激光表面改性、微弧氧化等。经过这些方法处理后, 镁合金的耐蚀性都有不同程度的提高^[3-6]。液相等离子体电解渗透技术是一种新的表面技术, 其具有效率高、设备简单等优点。目前该技术主要用于纯铁、中低碳钢、不锈钢等黑色金属的表面改性^[7-8], 在有色金属领域的研究则较少。本实验在甘油碳酸钠电解液体系中, 于 AZ91D 镁合金基体上采用液相等离子体电解渗碳(plasma electrolytic carburizing, PEC)技术, 用直流脉冲电源制备渗碳改性层, 并对

其耐蚀性进行了研究。

1 实验

1.1 实验材料及设备

实验所用的材料是加工成 $\Phi 28.0 \text{ mm} \times 11.8 \text{ mm}$ 的圆饼状 AZ91D 镁合金锭。其名义化学成分为: Al 8.5%~9.5%, Zn 0.5%~0.9%, Mn 0.17%~0.40%, Si <0.05%, Cu <0.015%, Ni <0.001%, Fe <0.004%, 其他 <0.01%, Mg 余量。电解液由甘油、碳酸钠等组成, 用去离子水配制。设备采用兰州理工大学自行研制的程控双极性脉冲微弧氧化专用电源。实验装置主要包括实验槽、搅拌系统、冷却系统等。其中实验工件接阴极, 石墨电极接阳极。

1.2 实验方法

工艺流程为:砂纸打磨(依次采用 150#, 400#, 800#, 1 200# 的砂纸)→水洗→等离子体渗碳处理→超声波清洗→吹干。

通过 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察试样表面改性层的形貌。用日本理学(Rigaku) D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相检测分析,扫描角度为 5°~80°,扫描步长为 0.02°,检测时采用 Cu 靶。耐蚀性采用三电极体系进行测试,试样作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂电极作为辅助电极。将试样置于 3.5% 的 NaCl 溶液(pH≈7)中浸泡 30 min(工作窗口为 1 cm²)后,采用 CHI660C 型电化学工作站进行 Tafel 极化曲线测试,扫描范围为 -2~0 V,步长为 0.01 V。同时在试样的另一个面上,根据 HB 5061—77 进行点滴实验^[9]。点滴液的具体配方为:KMnO₄ 0.05 g, HNO₃ 5 mL, H₂O 95 mL。实验时每个试样取 3 个点来评估其耐蚀性。

2 结果与讨论

2.1 表面改性层的形貌及其成分分析

AZ91D 镁合金基体经过 PEC 处理 5 min 后的表面形貌及相组成,分别如图 1 和图 2 所示。经过 PEC 处理后的试样表面呈现不均匀的“瘤块”状,存在大小不一的凹坑,这和等离子体电解过程形成改性层有关。在等离子体电解渗透的过程中,随着电压的升高,电解液在工件附近产生大量的活性碳原子。这些活性碳原子在高温、强电场、流体动力等的作用下不断轰击工件表面,由外到内形成一定厚度的含碳改性层。XRD 检测结果显示:改性层中形成了 MgC₂, Mg₂C₃, MgCO₃, Al₄C₃ 等含碳的新物相。这些新物相本身具有比基体好的耐蚀性,它们的形成会提高基体的耐蚀性。

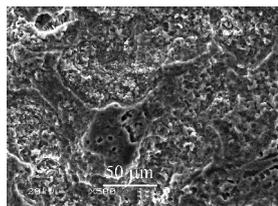


图 1 PEC 处理 5 min 后的表面形貌

2.2 极化曲线

经过 PEC 处理 5 min 后的 AZ91D 镁合金基体,其表面形成了改性层。对该改性层进行 Tafel 极化曲线测试,结果如图 3 所示。表 1 为其拟合结

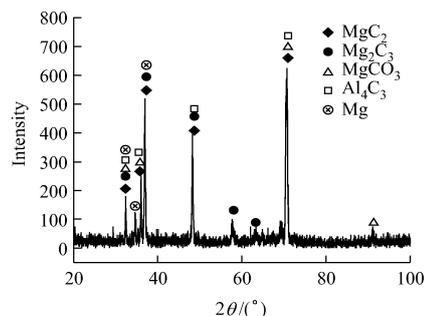


图 2 PEC 处理 5 min 后的 X 射线衍射谱

果。结果显示:经过 PEC 处理后的试样的自腐蚀电流密度明显减小,与基体的相比减小了 1 个数量级;而极化电阻提高了 2 个数量级;自腐蚀电位正移,由 -1.517 V 升高到 -1.392 V,提高了 125 mV。而自腐蚀电流密度越小,电荷转移越困难,试样的腐蚀速率越小,耐蚀性越好。自腐蚀电位越正,越不易腐蚀,耐蚀性越好。经过 PEC 处理后的试样生成含碳的新物相,在一定程度上降低了基体的活性,起到了钝化的作用。所以经过 PEC 处理 5 min 后的 AZ91D 镁合金基体的耐蚀性有了明显的提高。

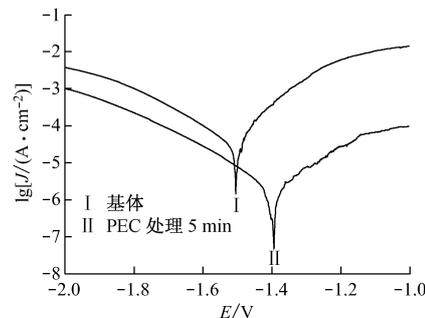


图 3 基体和 PEC 处理 5 min 后的 Tafel 曲线

表 1 基体和 PEC 处理 5 min 后的电化学测试拟合结果

样本	E_{corr}/V	$J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	R/Ω
基体	-1.517	5.857E-5	5.080E+2
PEC 处理 5 min	-1.392	2.638E-6	1.391E+4

2.3 点滴实验

图 4 为基体和 PEC 处理 5 min 后的点滴实验结果。图中 1~3 点为在基体上取的 3 个点,4~6 点为在经过 PEC 处理后的试样上取的 3 个点。点滴液在基体上变白的平均时间为 4 s,而处理后的试样的平均值为 19.7 s,提高了 15.7 s。由于硝酸具有腐蚀作用,所以经过处理后的试样的耐蚀性比基体的有了一定程度的提高。

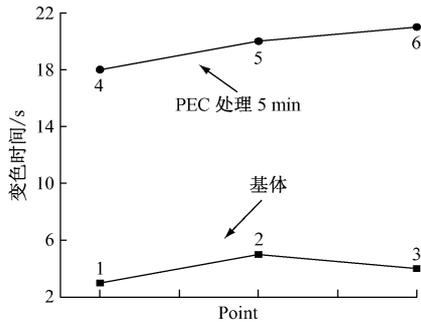


图4 基体和 PEC 处理 5 min 后的点滴实验结果

3 结论

AZ91D 镁合金在甘油碳酸钠电解液中经过等离子体电解渗透处理后,形成了表面形貌不均匀的改性层,并存在一定量含碳的新物相。Tafel 极化曲线测试及点滴实验表明:经过 PEC 处理 5 min 后,自腐蚀电流密度明显减小,与基体的相比减小了 1 个数量级;自腐蚀电位正移了 125 mV,在一定程度上提高了基体的耐蚀性。

参考文献:

[1] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, *et al.* Plasma electrolysis for surface engineering[J]. *Surface and Coatings*

Technology,1999,122(2):73-93.

[2] 张荣发,单大勇,韩恩厚,等. 镁合金阳极氧化的研究进展与展望[J]. *中国有色金属学报*,2006,16(7):1 136-1 148.

[3] 李端阳,沈波,任玉平,等. AZ91D 镁合金化学镀 Ni-P 及 Ni-W-P 镀层的结构与耐蚀性[J]. *中国腐蚀与防护学报*,2010,30(3):177-180.

[4] CHIU L H, CHEN C C, YANG C F. Improvement of corrosion properties in an aluminum-sprayed AZ31 magnesium alloy by a post-hot pressing and anodizing treatment [J]. *Surface and Coatings Technology*,2005,191(2):181-187.

[5] YUE T M, SU Y P, YANG H O. Laser cladding of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ amorphous alloy on magnesium [J]. *Materials Letters*,2007,61(1):209-212.

[6] 蒋百灵,张淑芬,吴国建,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.

[7] 聂学渊. 快速表面改性技术研究[J]. *金属热处理*,1997(3):19-22.

[8] NIE X, TSOTSOS C, WILSON A, *et al.* Characteristics of a plasma electrolytic nitrocarburising treatment for stainless steels[J]. *Surface and Coatings Technology*,2001,139(2):135-142.

[9] 马颖,冯君艳,马跃洲,等. 镁合金微弧氧化膜耐蚀性表征方法的对比研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*,2010,30(6):442-448.

收稿日期:2013-01-17

上海耀安防腐科技有限公司(同时代理优质电镀设备,材料出口)

全国各地寻求代理;电话订购一吨以上免运费,两吨以上送货到家

LH-1(A,B,C,D,E,K):中常温去油王(适用钢铁件;A 优质;B 经济;C 无磷;D 低泡;K 低价);LH-2:中常温去油王(适用锌、铝合金件,价格低,寿命长,已出口);LH-3:中常温电解去油粉(温度低,速率快,适用阴阳极电解去油,已出口);LH-4:中常温酸碱通用型除油添加剂(用于酸中,除油除锈一次完成,应用广,省时省力,成本低;用于碱中,可提高除油速率,减少除油时间,降低使用温度);LH-20:铝合金浸锌浓缩液(一次浸锌,镀层可耐 200 °C 以上高温试验,价格低,无毒,效果好,技术已出口);LH-25F:钢铁管件浸铜添加粉(用于复杂零件及管件电镀,省镍工艺,降低成本,保护镀液);LH-ZnPF:锌合金化学抛光粉(抛光后零件白而光亮,可直接彩色或白色钝化,省去电镀);LY-1,2:破乳絮凝剂(适用于电镀前处理含油乳化液废水的处理,处理后的废水经过滤后可回用);LY-3:高分子复合絮凝剂(适用于金属配位物废水的处理)。

铜合金及铝合金无硝酸化学抛光出白剂等。代理高频整流器,过滤机等电镀与环保测试仪器仪表。

本公司还代售新加坡德密化工产品:(1)高整平、高延展、高光亮镀镍光亮剂;(2)铜基锡剥离剂;(3)脱水剂(可消除水痕、指印);(4)高磷化学镍工艺等。

承接电镀工艺、车间、废水、废气处理设备设计、制造,提供技术指导、课题、难题攻关。

通讯地址:上海涞亭南路 888 弄 96 号 602 室

来电索取说明书

Tel:021-67620787

公司主页:www.shyaoan.com

E-mail:lyz_yxf@hotmail.com

联系人:李润涛 13661870829

联系电话 H/P: 13817104276