

AZ31 镁合金表面化学镀镍工艺研究

石西昌, 杨慧兰, 肖湘, 徐徽, 陈白珍, 杨喜云

中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083

摘要:研究了在 AZ31 镁合金表面直接化学镀镍工艺, 得到了镀液的最佳配方, 镀液的成分为 25 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、25 g/L 次亚磷酸钠、15 g/L 柠檬酸、10 g/L NH_4F 、1 mg/L 硫脲。在温度为 85℃、pH = 9.0、反应时间 1 小时条件下可以在 AZ31 镁合金表面得到性能良好的 Ni-P 合金化学镀层, 镀层厚度超过 10 μm。用 SEM、XRD 和 EDS 研究了镀层的形貌和物相组成; 在 3.5% NaCl 水溶液中通过测定 Tafel 极化曲线研究了镀层的耐腐蚀性能。结果表明, Ni-P 镀层比基体 AZ31 镁合金的耐腐蚀性能有极大的提高。

关键词: AZ31 镁合金; 化学镀; Ni-P; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2009)04-0370-04

ELECTROLESS NICKEL PLATING ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY SURFACE

SHI Xi-chang, YANG Hui-lan, XIAO Xiang, XU Hui, CHEN Bai-zhen, YANG Xi-yun

School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083

Abstract: It was studied that the process of direct electroless plating on the surface of AZ31 magnesium alloy. The optimum formula of the bath is $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 25 g/L, citric acid 15 g/L, NH_4F 10 g/L and thiourea 1 mg/L. The good electroless plated coating consisted of Ni-P was obtained in the bath with pH = 9.0 at 85℃ for 1 hour. The thickness of the electroless plating is more than 10 μm. The morphology of the nickel-phosphorus coating was studied using SEM. Its phase constituent and composition were examined by XRD and EDS. The corrosion behavior of the nickel-phosphorus coating was studied by Tafel polarization in a 3.5% NaCl solution. The results showed that nickel-phosphorus coatings had a significantly better corrosion resistance than AZ31.

Keywords: AZ31 magnesium alloy; electroless plating; Ni-P; corrosion resistance

由于全球化的能源危机以及社会和环境的需求,在汽车领域需要引进更多的轻质结构材料。铝合金作为一种轻质结构材料,已经被广泛地应用于汽车及其他领域。同样作为轻质结构材料的镁合金,具有比铝合金重量更轻的优良特点,但是到目前为止,镁合金的应用仍然没有铝合金应用广泛,主要原因是镁合金的开发不够^[1]、镁合金的成型相对困难^[2]、以及镁合金的耐腐蚀性能很差^[3,4]。尤其是镁合金的耐蚀性能差是影响镁合金应用的最关键的因素之一。镁是极活泼的金属,标准电极电位很负,为 -2.36 V,活性高,在空气中很容易被氧化,生成疏松、防护性能差的氧化膜,导致镁合金耐蚀性、耐磨性能及耐高温性能差,这一直是制约镁合金材料广泛使用的主要因素,因此镁合金工件在使用之前必须采取有效防护处理^[5-7]。镁合金表面进行耐腐蚀处理的方法很多^[8],如在镁合金表面生成化学转化膜等^[9],每种处理

方法都有其优缺点^[10]。

镁合金化学镀镍是镁合金防护中较为有效的表面处理方法之一,镍磷合金化学镀技术具有许多优点,如镀层均匀,无需电流,工艺简便,成本低等,且化学镀镍层具有镀层厚度均匀、镀层致密、耐蚀性好、硬度高、耐磨性好、有很好的可焊性和可抛光性等优点,能够在形状复杂的铸件上得到厚度均匀的镀层,因此是一种理想的表面处理^[11-15]。

本文研究了通过化学镀镍在 AZ31 镁合金上形成一层 Ni-P 保护膜的工艺,对在该工艺下形成的镀层的表面形貌、镀层成分、镀层与基体的结合力和耐蚀性等进行了研究。

1 实验方法

1.1 实验样品的制备

实验采用 AZ31 铸造镁合金,其化学成分为(mass%): 96.1 Mg, 2.99 Al, 1.77 Zn, 0.04 Mn, <0.1 的其它元素。首先把镁合金切割成 20 mm × 20 mm × 5 mm 的试样,然后依次用 280, 400, 600, 1000, 1500 号水磨砂纸打磨,再经过除油、水洗等步骤,制成化学镀镍用的实验样品。

除油工艺条件为: 37 g/L 氢氧化钠(NaOH), 10 g/L 磷酸钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)。温度为 65 ~ 85℃, 时间 10 min。

收稿日期: 2008-01-15 初稿; 2008-03-11 修改稿

基金项目: 国家科技攻关项目(2005BA639C)

作者简介: 石西昌(1969-), 男, 博士, 副教授, 从事冶金物理化学和材料化学研究。

Tel: 0731-8877352 E-mail: xichangshi@yahoo.com.cn

在化学镀镍前,为了得到良好的镀层,要对样品进行活化处理,活化处理的工艺条件为:250 ml/L HF(50%),室温,时间 10 min,活化后需要立即水洗。

1.2 化学镀镍

实验中研究体系主盐采用 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,由它们提供化学镀反应过程中所需要的 Ni^{2+} ;还原剂采用 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。因为化学镀镍溶液是一个热力学不稳定体系,所以为了得到稳定的镀液和光洁致密的镀层,在体系中加入配合剂和稳定剂。主配合剂采用柠檬酸,辅助配合剂采用 NH_4F 。稳定剂采用硫脲,稳定剂的作用是吸附在固体表面抑制次磷酸根的脱氢反应,但不阻止次磷酸盐的氧化作用。采用 NaOH 调节 pH 值。

实验中所用到的硫酸镍、次亚磷酸钠、柠檬酸、氟化铵、硫脲等化学品的纯度都为分析纯。

1.3 镀层分析检测方法

采用 X 射线衍射(XRD)来检测镀层的物相结构;采用 XL30-FEG ESEM 型带有 EDAX 的扫描电子显微镜观察镀层表面形貌及横截面的形貌,并测定镀层中 Ni 和 P 的含量。用电子天平(精度 0.1 mg)研究化学镀层质量随时间的变化情况,来确定单位面积的镀层增重,进而评价 Ni-P 合金在镁合金表面上的沉积速度。

耐腐蚀性能的检测通过用 CHI660 电化学测试系统测定基体和镀层的 Tafel 极化曲线,测量其腐蚀电位的方式来判定其耐腐蚀性能。测量体系采用三电极电解槽,试样为工作电极,辅助电极为大面积铂片,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,腐蚀介质为 3.5% NaCl 水溶液。

镀层结合力采用画小方格的方法进行评价,同时根据横截面形貌中镀层与基体之间的结合程度来判断。

2 结果与讨论

2.1 硫酸镍浓度对镀层的影响

在化学镀镍过程中,硫酸镍和次亚磷酸钠是主要的反应试剂。为了研究硫酸镍的浓度对镀层的影响,在 0.5 mg/L 硫脲,15 g/L 柠檬酸,25 g/L 次亚磷酸钠,10 g/L NH_4F ,pH 值为 9.5,温度为 85℃,反应时间为 1 小时进行实验。 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度分别为 15、20、25、30、35 g/L 时,样品增重随硫酸镍浓度的变化如图 1 所示。

随着镀液中 Ni^{2+} 浓度增加,镀速略有增加;但是,当 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度达到 25 g/L 以后,镀速不再增加甚至有所下降。由于反应物浓度增大,从动力学上看沉积速度应该增加,但实验表明,由于配合剂的作用,主盐浓度增加到一定浓度后对沉积速度影响并不大。实验中发现,随着主盐浓度增大,镀液容易混浊甚至发生分解,得到的镀层颜色发暗,且色泽不均匀,所以硫酸镍的浓度取 25 g/L 为佳。

2.2 次亚磷酸钠浓度对镀层的影响

在 0.5 mg/L 硫脲,15 g/L 柠檬酸,10 g/L NH_4F ,25 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,pH 值为 9.5,温度为 85℃,反应时间 1 小时进行次亚磷酸钠浓度的条件实验。次亚磷酸钠浓度分别取 15、20、25、30、35 g/L 时,实验结果如图 2 所示。

镀层增重随次亚磷酸钠浓度的增加而增加,但是随着次

亚磷酸钠浓度的增大,在化学镀镍器皿壁开始出现镍沉积,而且由于还原剂浓度增大,反应速度加快,生成的气泡越来越多,容易引起气体在基体上附着而形成气泡、开裂。为了提高还原剂的利用率,避免镀液分解和在槽底沉积镍,引起不必要的经济损失,用次亚磷酸钠的浓度为 25 g/L 时最好。

2.3 硫脲浓度对镀层的影响

在 25 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、15 g/L 柠檬酸、10 g/L NH_4F 、25 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、pH 值为 9.5、温度为 85℃、反应 1 小时进行硫脲浓度的条件实验。硫脲浓度分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mg/L 时,样品增重结果如图 3 所示。

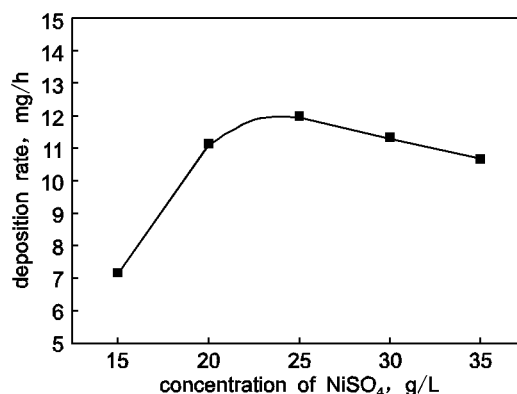


Fig. 1 Effect of NiSO_4 concentration on deposition rate of electroless nickel coating

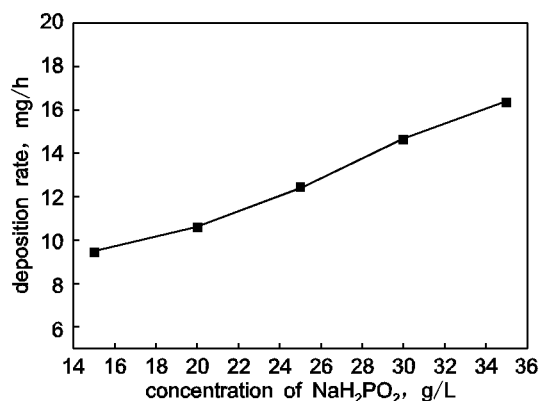


Fig. 2 Effect of NaH_2PO_2 concentration on deposition rate of electroless nickel coating

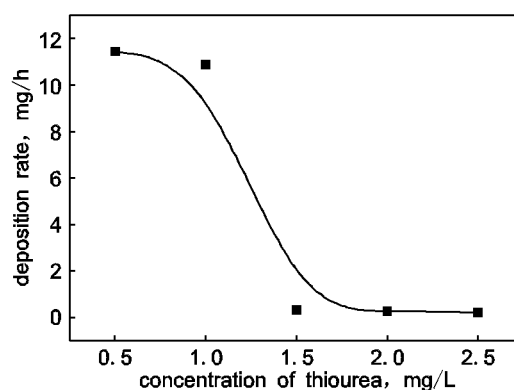


Fig. 3 Effect of thiourea concentration on deposition rate of electroless nickel coating

硫脲作为一种稳定剂,只要加微量即可抑制镀液自发分解.若不加或加入量不足,镀液会发生激烈的自催化反应产生 Ni-P 黑色粉末,导致镀液短期内发生分解,在容器底上沉积出镍,同时逸出大量气泡;若使用过量,则明显减低镀速甚至不能起镀.从图 3 中看出,沉积速度随着硫脲浓度上升而下降.当硫脲浓度大于 1.5 mg/L 以后,镀速非常慢,根据实验现象,选定硫脲的最佳浓度为 1 mg/L.

2.4 pH 值对镀层的影响

在 1 mg/L 硫脲,15 g/L 柠檬酸,25 g/L 次亚磷酸钠,10 g/L NH_4F ,25 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,温度为 85℃,反应时间 1 小时进行 pH 值的条件实验.

实验发现:pH=4 时,反应十分剧烈,产生大量气泡,基体腐蚀严重,变黑,容器底有黑色沉积物;pH=5 时,基体腐蚀也很严重,表面孔状凹凸不平;pH=6 时,基体被腐蚀出很多小黑孔,夹杂了薄薄的镍磷层;pH=7 时,镀层起皮开裂.

从 pH 值对样品表面形貌的影响可以看出,pH 值低于 8 时基体都被腐蚀,且 pH 值越低,腐蚀越严重.故只能采取 pH 值 ≥ 8 的碱性镀浴.在实验中发现,pH 为中性的时候,镀速比较快,但这时镀层质量得不到保证.随着 pH 值的上升,镀速减小,尤其是 pH=12 时,镀速几乎为 0.

许多文献^[11,13,15]认为:pH 高镀层中磷低、基材表面易钝化,镀层结合力降低、张应力加大,易析出 NiHPO_3 沉淀,镀液易分解.反之,pH 低则镀层中磷高、结合力好、应力往压应力方向移动,镀液不易混浊,稳定性好,但 NaH_2PO_2 的利用率低.但是镀液 pH 值太低,使腐蚀性强、镀速慢,基材表面容易腐蚀,也会导致结合力降低.

由此可见,pH 的变化是影响沉积速度、镀层质量的重要因素之一,施镀过程中严格控制 pH 在规定范围内十分重要.添加缓冲剂可防止施镀过程中 pH 值变化太大,提高镀层质量.综合镀层的质量和增重结果,pH 值应控制在 9~10 之间为宜.

2.5 最佳工艺条件的确定

为了保证镀液的稳定,在镀液中加入了柠檬酸和氟化铵作为镀液的稳定剂,实验中发现,这两种配合剂对镀速的影响不大,只是影响镀液的稳定.温度对镀速的影响也比较大,温度低于 70℃ 时,镀速非常慢;但是温度过高容易造成镀液不稳定,并且增加能耗,因此选择温度为 85℃.因此,根据实验现象,选择下述条件为该体系化学镀镍的最佳条件:

25 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,25 g/L 次亚磷酸钠,15 g/L 柠檬酸,10 g/L NH_4F ,1 mg/L 硫脲,温度为 85℃,pH=9,反应时间取 1 小时.

3 镀层性能分析

3.1 镀层的表面形貌及横截面形貌

通过扫描电镜(SEM),对镀层的表面形貌及横截面形貌进行观察,如图 4 和图 5 所示.从图中可以看出,镀层呈现典型的胞状形态特征,不存在明显的表面缺陷,镀层均匀平整致密,孔隙率少,在组织结构上保证了镀层具有良好的耐腐蚀性能.镀层与镁合金基体结合良好、致密,自表面到基体无

孔洞或其他类型缺陷.镀层厚度大于 10 μm ,基本能够满足防腐的需要.

3.2 镀层的物相

采用 X 射线衍射技术来检测 AZ31 镁合金化学镀镍层的物相(图 6).从图中可以看出,镀层除了镁基体的谱线外,主要是 Ni(111) 谱线,衍射峰较宽,镀层非晶态特征明显.

对 AZ31 镁合金化学镀镍层进行能谱分析,如图 7 所示.能谱分析结果表明,镀层表面主要成分为镍和磷,其表面成分质量分数为 86.88% Ni,13.12% P,属于高磷化学镀层.

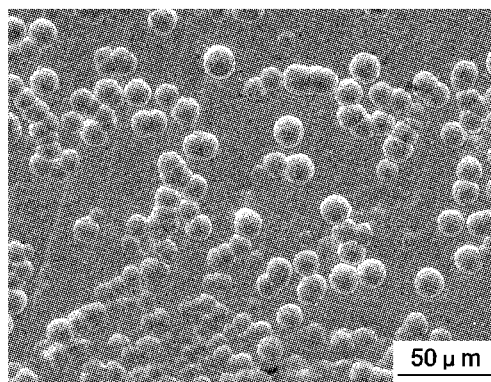


Fig. 4 SEM surface micrograph of an electroless nickel plating sample

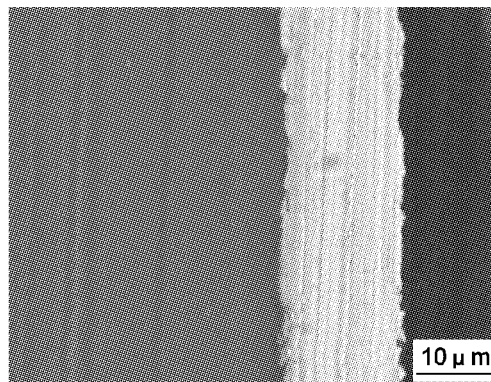


Fig. 5 Cross section morphology of an electroless nickel plating sample

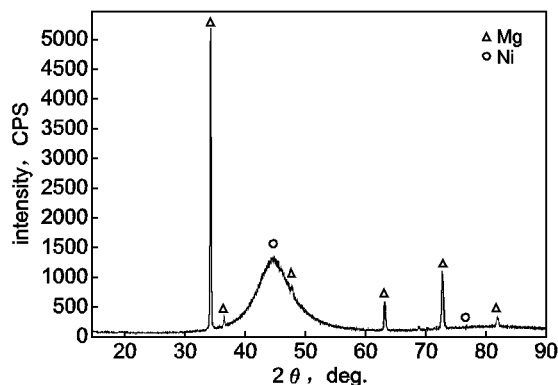


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of an electroless nickel plating sample

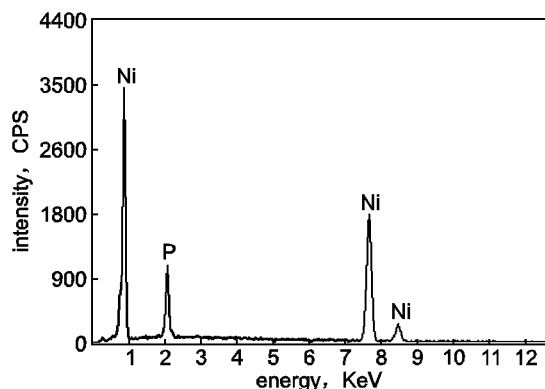


Fig. 7 EDS spectrogram of an electroless nickel plating sample

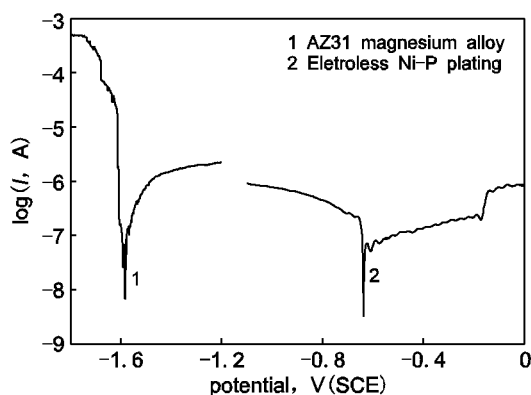


Fig. 8 Tafel polarization curves for AZ31 alloy and electroless Ni-P plating coating in a 3.5% NaCl aqueous solution at room temperature

3.3 镀层的腐蚀性能

测得基体和镀层的极化曲线如图 8 所示。图中 1 线为镀前的 AZ31 镁合金样品的极化曲线, 2 线为化学镀后样品的极化曲线。从图中可以看出镁合金基体的腐蚀电位为 -1.58 V, 镀镍层的腐蚀电位为 -0.64 V, 比较可以发现, 镀镍后腐蚀电位比镁合金基体的腐蚀电位正移了 0.94 V, 腐蚀趋势大幅度降低, 因此耐腐蚀性能得到改善, 镀层能对基体起到一定的保护作用。

3.4 镀层的结合力

用硬质刀片分别在最佳条件下施镀得到的试样表面纵横交错地各划 4 条线, 将镀层划穿成 2 mm 间距的方格, 镀层划痕交错处均无任何脱皮或剥落现象, 进一步用刀片在划痕处挑撬镀层, 挑撬后镀层不脱落, 可见结合力合格。

4 结论

1. 在 25 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25 g/L 次亚磷酸钠, 15 g/L 柠檬酸, 10 g/L NH_4F , 1 mg/L 硫脲体系中, 温度为 85°C , $\text{pH} = 9.0$, 反应时间取 1 小时条件下可以在 AZ31 镁合金表面得到性能良好的 Ni-P 合金化学镀层, 镀层厚度超过 10 μm 。

2. 在该条件下得到的镀层含有 86.88 mass% Ni 和 13.12 mass% P, 属于高磷化学镀层, 镀层具有明显的非晶态结构, 镀层无明显的表面缺陷, 表面状况良好, 镀层均匀平整致密, 孔隙稀少, 在组织结构上保证了镀层具有良好的耐腐蚀性能。

3. 该化学镀镍层的腐蚀电位为 -0.64 V, 比 AZ31 镁合金的腐蚀电位正移了 0.94 V, 说明该镀层比基体的耐腐蚀性能有了极大的提高, 镀层能对基体起到一定的保护作用。

参考文献:

- [1] Bettles C J, Gibson M A. Current wrought magnesium alloys: strengths and weaknesses[J]. JOM, 2005, 57(5): 46.
- [2] Bach Fr-W, Behrens B A, Rodman M, et al. Macroscopic damage by the formation of shear bands during the rolling and deep drawing of magnesium sheets[J]. JOM, 2005, 57(5): 57.
- [3] Song G, John D St., Bettles C J, et al. The corrosion performance of magnesium alloy AM-SC1 in automotive engine block applications[J]. JOM, 2005, 57(5): 54.
- [4] Ghali E, Dietzel W, Kalner K-U. Testing of general and localized corrosion of magnesium alloys; a critical overview[J]. J. of Mat. Eng. & Performance, 2004, 13(5): 517.
- [5] 张津, 章宗和. 镁合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 211.
- [6] 姚素娟, 张英, 褚丙武, 等. 镁及镁合金的应用与研究[J]. 世界有色金属, 2005(1): 26.
- [7] 唐靖林, 曾大本. 镁合金的应用发展现状[J]. 机械工人. 热加工, 2002, 9: 32.
- [8] Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys; a critical review[J]. J. of Alloys and Compounds, 2002, 336: 88.
- [9] Shi X C, Georges J. Kipouros. Conversion coating treatment for AZ31 alloy in a permanganate - phosphate solution[J]. Magnesium Technology, 2006: 273.
- [10] Natarajan S, Sivan V, Tennyson P G, et al. Protective coatings on magnesium and its alloys; a critical review[J]. Corrosion Prevention & Control, 2004, 51(4): 142.
- [11] 闫洪. 现代化学镀镍和复合镀镍新技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999. 1.
- [12] 胡波年, 陈珏伶, 余刚, 等. 镁合金化学镀镍原理与工艺的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(7): 86.
- [13] Sankara Narayanan T S N, Baskaran I, Krishnaveni K, et al. Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(11): 3438.
- [14] Li J Z, Shao Z C, Zhang X, et al. The electroless nickel-plating on magnesium alloy using $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the main salt[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(9): 3010.
- [15] Xiang Y H, Hu W B, Liu X K, et al. Initial deposition mechanism of electroless nickel plating on magnesium alloys[J]. Trans MF, 2001, 79(1): 30.