

# 熔模铸造 ZA93 镁合金的化学镀镍工艺研究

肖伟<sup>1,2</sup> 单大勇<sup>1</sup> 陈荣石<sup>1</sup>

1. 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;  
2. 沈阳理工大学材料科学与工程学院 沈阳 110168

**摘要:** 以熔模铸造 Mg-9 mass%Zn-3 mass%Al (ZA93) 镁合金为基底, 分别研究碘离子、乳酸和氟化氢铵对化学镀镍的镀液稳定性和镀层沉积速度的影响规律及其反应机理, 并在此基础上优化了镀液配方。用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱 (EDX) 和 X 射线衍射 (XRD) 等方法对优化镀液中试镀得到的 Ni-P 镀层的显微组织、相结构以及元素组成进行了分析。结果表明, 碘离子与氟化氢铵在一定浓度范围内, 可以同时提高镀液的稳定性和镀层沉积速度, 但乳酸对镀液的影响机制较为复杂。优化配方镀液的稳定性相对原镀液有了明显的提高, 同时保持了较高的镀速, 得到的镀层组织均匀、致密和结合良好, 为非晶态结构。

**关键词:** ZA93 镁合金 熔模铸造 化学镀 稳定性 镀速

**中图分类号:** TG146.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2012) 02-0090-05

## 1 前言

镁合金以其优良的力学、电磁学等性能受到国内外关注, 并广泛地应用于航空航天、军工和交通运输等领域<sup>[1]</sup>, 但是由于其抗腐蚀性能较差, 制约了镁合金的应用<sup>[2]</sup>。因此, 提高镁合金的耐蚀性能成为研究中的难点。化学镀镍不仅可以有效提高镁合金的耐蚀性和耐磨性<sup>[3~5]</sup>, 还可以提高其导电、导热、可钎焊以及磁等性能, 且镀层厚度均匀, 不受工件形状和尺寸的影响。因此近年来, 人们对镁合金表面直接化学镍-磷镀的工艺进行了大量的研究, 但大多集中在变形镁合金<sup>[6,7]</sup>、压铸<sup>[8,9]</sup>、砂型铸造<sup>[10,11]</sup>以及金属型铸造镁合金上。而相对于前几种成型工艺, 熔模铸造工艺可以提供更加灵活和适应性更强的成形性能。但目前对以熔模铸造镁合金为基底的化学镀工艺的研究还比较少, 关于碘离子、乳酸<sup>[9]</sup>和氟化氢铵<sup>[12]</sup>分别对化学镀液的影响的研究更是少之又少<sup>[12]</sup>。本文选用熔模铸造工艺制备的 ZA93 镁合金为基底, 分别研究了碘离子、乳酸和氟化氢铵对镀液的稳定性及镀层沉积速度的影响, 为进一步研究镁合金的化学镀技术提供参考。

## 2 实验方法

实验材料为熔模铸造 Mg-9 mass%Zn-3 mass%Al

合金 (ZA93), 其化学成分为 (mass%): Al 2.61, Mn 0.19, Zn 8.66, Mg 余量。试样尺寸为 10 mm×15 mm×40 mm。试样表面用金相砂纸预磨。前处理工艺包括预磨至 1000<sup>#</sup> → 碱蚀 → 水洗 → 酸洗 → 水洗 → 活化 → 水洗。其中, 碱蚀液温度和镀液温度均控制在 (80±1) °C, 采用 NaOH 溶液将镀液 pH 值调至 4.4。

采用碱式碳酸镍 (NiCO<sub>3</sub>·3Ni(OH)<sub>2</sub>)、次磷酸钠 (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)、柠檬酸钠 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>) 体系镀液, 镀液的具体成分与文献 [9,13] 相同。在此镀液中进行稳定性试验, 出现黑色粉末和气泡的时间分别为 12 s 和 19.2 s, 镀层沉积速度为 11.2 μm/h。本文设计单因素考察实验 (表 1), 研究在实验镀液环境中碘离子、乳酸和氟化氢铵对镀液稳定性和镀速的影响规律, 并得到最佳成分配方。

## 3 结果与讨论

### 3.1 镀液成分的确定

3.1.1 碘离子的影响 在原镀液中添加碘离子后的实验结果如图 1 所示。随着碘离子浓度的增加, 镀液中出现黑色粉末和气泡的时间也逐渐增加, 即镀液稳定性呈逐渐增加的趋势。出现黑色粉末和气泡

Table 1 Experimental scheme design

Solution	Concentration					
Iodine ion/mg·L <sup>-1</sup>	0	4	8	12	16	20
Lactic acid/mL·L <sup>-1</sup>	0	5	10	15	20	25
Ammonium Bifluoride/g·L <sup>-1</sup>	12.5	25	27.5	30	32.5	35

定稿日期: 2011-03-21

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2011BAE22B05) 资助

作者简介: 肖伟, 男, 1985 年生, 硕士生, 研究方向为铸造镁合金

通讯作者: 陈荣石, E-mail: rschen@imr.ac.cn

分别代表镀液处于开始分解和剧烈分解的状态,开始分解的时间越晚,则镀液的稳定性越好。从图 1 中可以看到,当碘离子从 0 增加到 4 mg/L 时,镀速基本稳定不变;随着碘离子浓度从 4 mg/L 提高到 12 mg/L 时,镀速迅速增大,并达到最高值,接近 16  $\mu\text{m}/\text{h}$ ;而进一步提高碘离子的浓度,镀速开始快速下降。

碘离子的作用是抑制镀液的自发分解,使施镀过程有序地进行。镀液中引入碘离子后,碘离子与  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  发生反应,使 P-H 键增强,吸附在镀件表面的碘离子也对氧化还原反应的动力学过程产生了影响。当碘离子达到一个临界吸附浓度后,会使  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  催化脱氢反应减弱,进而提高镀液的稳定性。而在碘离子浓度较低时,随着浓度的增加,镍离子的沉积速度也有所提高。由于碘离子在镀液中也具有吸附在镀件表面的倾向,因此其加速机理可能与硫脲稳定剂的作用机理相似<sup>[14]</sup>,即碘离子吸附在金属表面后,一方面改变了阴阳极的过电位,产生加速电子交换的倾向,另一方面破坏了表面膜层的作用,从而增加了镍离子的活性。但是这种既提高镀速又增加镀液稳定性的作用只发生在一定的浓度范围内,随着碘离子溶液浓度的进一步提高,增加稳定性方面逐渐占据主导地位,镀速迅速下降。

**3.1.2 乳酸的影响** 通常情况下,乳酸(Lactic acid,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ )在镀液体系中一般可以作为络合剂和缓冲剂,有时还可以起到加速剂的作用。但在本实验镀液体系中,乳酸的影响非常复杂,结果如图 2 所示。随着乳酸浓度的增加,镀液的分解时间逐渐减小,镀液中出现黑色粉末和气泡的时间逐渐减小,镀液的稳定性持续降低。而镀层的沉积厚度的变化则相对复杂。当乳酸浓度从 0 增加至 5 mL/L 时,镀层沉积厚度呈下降趋势;乳酸继续增至 20 mL/L 时,沉积厚度则快速提高;乳酸再增至 25 mL/L 时,镀层沉积厚度再次下降,即镀速按降低  $\rightarrow$  升高  $\rightarrow$  再降低的趋势变化。可以看到在一定浓度范围内,乳酸

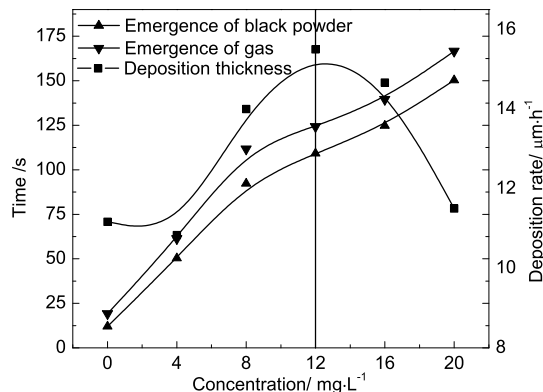


Fig.1 Effect of iodine ion  $\text{I}^-$  concentration on stability and deposition rate of plating solution

对镀液起到的是加速剂的作用,但同时也会降低镀液的稳定性,这与其它镀液体系中乳酸的影响规律不同。其加速机理主要是由于乳酸络和剂的稳定常数(又称形成常数)较低。与柠檬酸钠的稳定常数相比,镍离子与柠檬酸离子生成络合物的稳定常数约为  $10^{5.35}$ ,而与乳酸离子络合的稳定常数仅为  $10^{1.64}$ ,其间相差 5000 多倍<sup>[15]</sup>。这种差别与它们与镍离子形成的配位结构有关。柠檬酸钠是一种四配位基络和剂(四唑),它可以与镍离子形成两个稳定的五元环和六元环螯合物,而乳酸是一种双唑络和剂(双配位基),它与镍离子只能形成一个五元螯环,生成的络合物稳定性较低。乳酸在镀液中长期加热可能发生氧化、失水或分解等副反应,造成络合剂损失,使镀液对镍离子的络合能力下降,而镍离子的活性增强则使镀层的沉积速度大大提高,但同时加速了镀液的老化,乳酸的分解产物的积累也会加快镀液的老化速度。

**3.1.3 氟化氢铵的影响** 氟化氢铵(Ammonium bifluoride,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ )对镀液性能的影响如图 3 所示,可见,在氟化氢铵浓度的增加过程中,镀液的分解时间和镀层沉积速度都在 30 g/L 处出现极值。当氟化氢铵浓度小于 30 g/L 时,镀液中出现黑色粉末和气泡的时间及镀层的沉积厚度随着氟化氢铵浓度的增

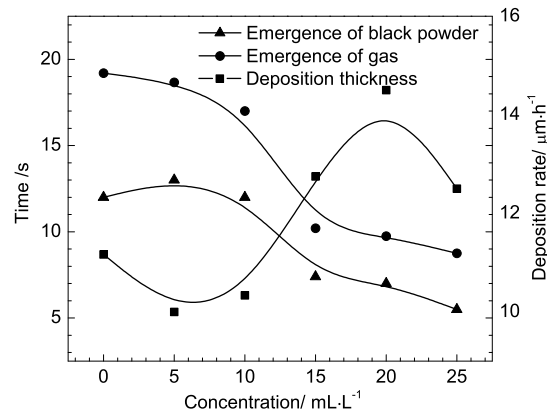


Fig.2 Effect of lactic acid concentration on stability and deposition rate of plating solution

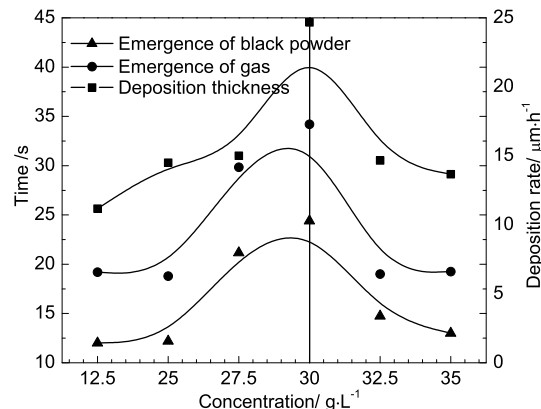


Fig.3 Effect of ammonium bifluoride concentration on stability and deposition rate of plating solution

加而增加;超过 30 g/L 以后,二者都随着氟化氢铵浓度的增加而降低。值得注意的是,镀液的最佳稳定性与镀层的最快沉积速度几乎出现在相同的氟化氢铵浓度,这为配制最佳成分的镀液创造了条件。这说明氟化氢铵对镀液稳定性的影响与对镀速的影响在实验条件的范围内是相同的,即氟化氢铵可以同时提高镀液的稳定性和镀速。

氟化氢铵在镀液中水解产生  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{F}^-$ , 两种离子都对镀液性能产生影响,其反应机理也比较复杂。首先,二者都对  $\text{Ni}^{2+}$  具有配位作用生成络合物,但由于氟化氢铵的水解产物及其与镍的络合物稳定性较低,溶液中络合物的生成和水解同时进行,形成动态平衡。当浓度较低时, $\text{NH}_4^+$  和  $\text{F}^-$  对  $\text{Ni}^{2+}$  的络合作用占主导地位,抑制了  $\text{Ni}^{2+}$  的活性,降低了氧化还原反应的速度,提高了镀液的稳定性。提高浓度后,其络合物的水解反应占主导地位,而长时间的水浴加热也加快了氨气的挥发,造成氟化氢铵的浓度降低,镀液中络合作用减弱。

其次, $\text{F}^-$  在施镀过程中还起到加速剂的作用,是已发现的唯一一种无机离子加速剂。但是,如果  $\text{F}^-$  浓度过高时会降低镀液的稳定性和镀速。目前,普遍认为加速剂提高镀速的机理是通过  $\text{F}^-$  取代  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  中的氧形成配位化合物。氟原子为强吸电子基,取代氧原子后,降低了 P-H 键的强度,增加了  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的活性,从而加快了氧化还原反应的速度。

本实验的目的是优化配方,制备高稳定性同时具备较快的镀速的镀液,由于乳酸的加入对镀液稳定性和镀速的作用无法统一,不能满足改善镀液性能的需求。因此,在最终的镀液配方中,排除了乳酸溶液。

综上所述,实验最终确定镀液的最佳成分为:基础镀液 + 碘离子 12 mg/L + 氟化氢铵 29 g/L。经过实验验证,通过此配方制备的镀液,在相同条件下,其开始分解的时间即出现黑色粉末的时间达到了 369 s,镀层沉积速度为 12.6  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。与原镀液相比,其稳定性有了极大的提高,同时镀速也有了一定的提高。

### 3.2 镀层显微组织与结构

由镀层的表面形貌(图 4)可观察到,镀层为胞状结构,其尺寸为 5~10  $\mu\text{m}$ ,得到的镀层组织均匀致密,与基体结合良好,无孔洞或其它缺陷,这在组织结构上保证了镀层具有良好的力学性能和耐腐蚀性能。施镀 1 h 所得镀层的平均厚度达到 12.6  $\mu\text{m}$ 。通过能谱对镀层成分进行分析(图 5)可知,在优化配方后的镀液环境中试镀所获得的 Ni-P 合金镀层的磷含量约为 10.9 mass%。

实验采用的原始镀液与 Song 等镀液成分<sup>[9,13]</sup>相似,优化镀液后,得到镀层的形貌及结构也类似。

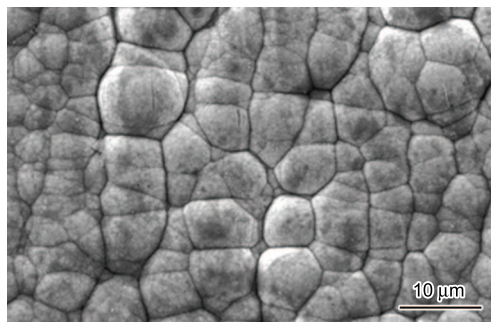


Fig.4 Surface morphology of the coating

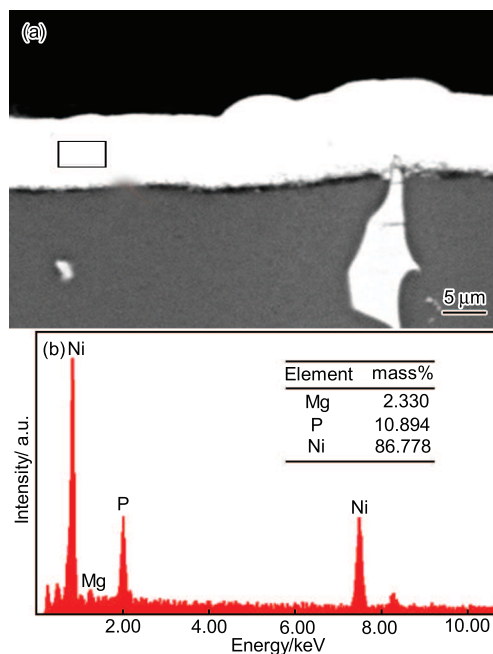


Fig.5 EDX analysis of the cross-section of the coating: (a) EDX analysis of the coating and (b) element distribution of the coating

由此可以推测,实验中镀液成分的变化对镀层形貌及结构的影响较小。

在化学镀镍实验中,一般以次磷酸盐作为还原剂,而其中磷的含量对 Ni-P 镀层的显微结构具有重要的影响。目前,从结构上看, Ni-P 镀层的显微组织主要分为三种类型,分别对应不同的磷含量:(1)晶态,对应较低磷含量;(2)非晶态,对应较高磷含量;(3)晶态,介于前晶态与非晶态之间,为中间状态。但具体的临界磷含量值尚未统一<sup>[4,16~19]</sup>。不同类型的 Ni-P 镀层组织可以用镀层生长的机制来解释:镀层沉积初期,在试样表面活性点处的镍晶核形成后,如果磷原子足够多,镍晶核便难以长大,不能维持完整的面心立方结构,最终形成非晶态结构;而如果沉积下来的磷含量少到一定程度后,镍晶核便有足够大的空间长大成为完整的面心立方结构,这种一定数量的面心立方结构逐渐长大,形成长程有序的晶态结构,局部的长程有序结构会变成经典的长程有序结构,从而最终得到晶态结构镀层。但

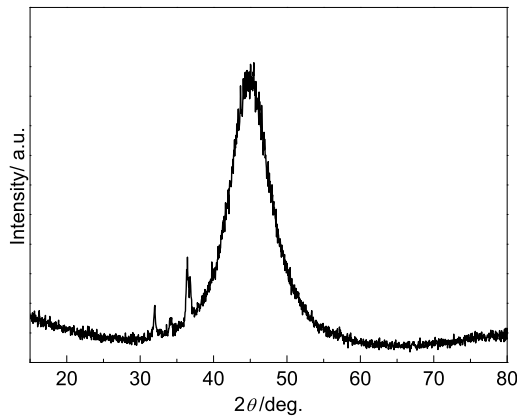


Fig.6 XRD analysis of the coating (Grazing Incidence)

是,关于磷含量达到多少的镀层结构为非晶态,目前还存在争议。从Ni-P相图上可以看到,当磷含量小于15 mass%时,Ni-P实际上是Ni-Ni<sub>3</sub>P的二元共晶相图<sup>[14]</sup>。有研究认为磷含量小于5 mass%时,镀层结构为晶态,而大于7 mass%时,镀层为非晶结构<sup>[16~19]</sup>。而Yoon等<sup>[4]</sup>认为磷含量大于9.5 at.%时即为非晶态结构。

通过X-射线衍射(XRD)分析Ni-P合金镀层的显微结构(图6)可以看出,在45°附近有一个较宽的衍射峰,表明实验中所得到的Ni-P合金镀层为非晶态结构。

## 4 结论

(1)在以碱式碳酸镍为主盐的镀液中得到碘离子、乳酸和氟化氢铵对基础液的稳定性和镀速的影响规律,并优化了镀液配方。实验最终确定镀液的优化成分为:基础镀液+碘离子12 mg/L+氟化氢铵29 g/L。

(2)原始镀液开始分解的时间(即出现黑色粉末的时间)为12 s,镀层沉积速度为11.2 μm/h,优化配方后,镀液在相同条件下的开始分解时间达到369 s,镀速为12.6 μm/h,在原镀液的基础上都有了较大的提高。

(3)以熔模铸造ZA93镁合金作为基底,采用优化后的镀液进行化学镀,得到的镀层组织致密,表面无缺陷,厚度均匀,磷含量约为10.9 mass%,为非晶态结构。

致谢:感谢刘锋、梁松茂和刘贤斌在论文修改方面的指导。

## 参考文献

[1] Zhang J, Zhang Z H. Magnesium Alloy and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 (张津, 张宗和. 镁合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004)

[2] Liu X K, Xiang Y H, Hu W B. The cohesion mechanisms of chemical plating on magnesium alloy[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2002, 22(4): 233-236 (刘新宽, 向阳辉, 胡文彬. 镁合金化学镀镍层的结合机理[J]. 中

国腐蚀与防护学报, 2002, 22(4): 233-236)

[3] Zhao H, Huang Z H, Cui J Z. A novel method of electroless plating on AZ31 magnesium alloy sheet[J]. J. Mater. Proc. Technol., 2008, 203: 310-314

[4] Yoon J W, Park J H, Shur C C, et al. Characteristic evaluation of electroless nickel-phosphorus deposits with different phosphorus contents[J]. Microelectr. Eng., 2007, 84(11): 2552-2557

[5] Vignati P. Electroless nickel: deposit properties, specifications and applications[M]. Product Finishing, 2003

[6] Zhao H, Huang Z H, Cui J Z. Electroless plating of copper on AZ31 magnesium alloy substrates[J]. Microelectr. Eng., 2008, 85: 253-258

[7] Zhang D J, Shao H H, Jiang X YL. Investigation of electroless plating on AZ31 magnesium alloys[J]. Surf. Technol., 2007, 36(4): 54-56 (张道军, 邵红红, 蒋小燕. AZ31 镁合金化学镀工艺研究[J]. 表面技术, 2007, 36(4): 54-56)

[8] Zhang W X, He J G, Jiang Z H, et al. Electroless Ni-P layer with a chromium-free pretreatment on AZ91D magnesium alloy[J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 201: 4594-4600

[9] Song Y W, Shan D Y, Han E H. Corrosion behaviors of electroless plating Ni-P coatings deposited on magnesium alloys in artificial sweat solution[J]. Electrochim. Acta, 2007, 53(4): 2009-2015

[10] Liu Z, Gao W. Electroless nickel plating on AZ91 Mg alloy substrate[J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 200: 5087-5093

[11] Huo H W, Li Y, Wang F H. Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer[J]. Corros. Sci., 2004, 46: 1467-1477

[12] Ying H G, Yan M, Ma T Y, et al. Effects of NH<sub>4</sub>F on the deposition rate and buffering capability of electroless Ni-P plating solution[J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 202(2): 217-221

[13] Song Y W, Shan D Y, Han E H. High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys[J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 2135-2143

[14] Jiang X X, Shen W. The Fundamentals and Practice of Electroless Plating[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000: 1-20 (姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 1-20)

[15] Dean J A, Translated by Shang J F. Lange's Handbook of Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1991 (Dean J A. 尚久方译. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991)

[16] Vafaimekhsos E, Thomas E L. Electron-microscopy of crystalline and amorphous Ni-P electrodeposited films-Insitu crystallization of an amorphous solid[J]. Metall. Trans. A-Phys. Metall. Mater. Sci., 1978, 9(10): 1449-1460

[17] Yu H S, Luo S F, Wang Y R. A comparative study on the crystallization behavior of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits[J]. Surf. Coat. Technol., 2001, 148(2-3): 143-148

[18] Hentschel T, Isheim D, Kirchheim R, et al. Nanocrystalline Ni-3.6 at.% P and its transformation sequence studied by atom-probe field-ion microscopy[J]. Acta Mater., 2000, 48(4): 933-941

[19] Yamasaki T, Izumi H. The microstructure and fatigue properties of electroless deposited Ni-P alloys[J]. Scr. Metall., 1981, 15(2): 177-180.

# EFFECT OF PROCESS OF ELECTROLESS PLATING ON INVESTMENT CASTING ZA93 MAGNESIUM ALLOY

XIAO Wei<sup>1,2</sup>, SHAN Dayong<sup>1</sup>, CHEN Rongshi<sup>1</sup>

1. *State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016;*
2. *College of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168*

**Abstract:** The effects of the concentration of iodine ion, ammonium bifluoride and lactic acid on the stability and deposition rate of Ni plating solution have been investigated using investment casting ZA93 alloy as base material. The composition of the plating solution was also optimized. SEM, EDX and XRD have been applied to analyze the microstructure, phase identification, and the elements distribution of the coating. The results showed that the ammonium bifluoride and iodine ion increased both the stability of the plating solution and the deposition rate, but the effect of lactic acid on the plating solution was more complicated. Compared to the former one, the optimized plating solution showed higher deposition rate and was much more stable. The coating was homogeneous, compact with good adhesion to the base and the structure was amorphous.

**Key words:** ZA93 magnesium alloy, investment casting, electroless plating, stability, deposition rate