

AZ91D 镁合金化学镀 Ni-P 及 Ni-W-P 镀层的结构与耐蚀性

李端阳¹ 沈波¹ 任玉平¹ 裴文利¹ 杨中东¹ 王继杰² 秦高梧¹

(1. 东北大学材料与冶金学院 沈阳 110819; 2. 沈阳航空航天大学材料科学与工程学院 沈阳 110136)

摘要: 在 AZ91D 镁合金上直接化学镀 Ni-P 和 Ni-W-P 镀层, 并利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪及电化学工作站研究后续热处理对化学镀层组织形貌、相组成及其耐蚀性的影响。结果表明, 制备的 Ni-P 镀层为非晶态, 而 Ni-W-P 镀层为纳米晶结构, 两者在 3.5%NaCl 水溶液中的耐蚀性相当。热处理可以明显提高 Ni-W-P 镀层的耐蚀能力, 但却稍微弱化 Ni-P 镀层的耐蚀能力, 热处理后的 Ni-W-P 层自腐蚀电位相对于未处理的化学镀 Ni-W-P 或 Ni-P 层提高了约 150 mV。

关键词: AZ91D 镁合金 Ni-P 镀层 Ni-W-P 镀层 耐蚀性

中图分类号: TG174.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2010) 03-0177-04

1 前言

镁合金被誉为 21 世纪的绿色工程材料, 近年来在汽车、航空、通讯、电子和机械等领域得到广泛应用^[1~6]。但镁合金的耐蚀性能较差, 是当前急需解决的科学问题。镁合金的防护效果在很大程度上决定了其应用前景, 对其进行化学镀是提高镁合金耐蚀性的有效方法之一。化学镀 Ni-P 可以使镁合金得到良好的耐蚀、耐磨镀层, 而且镀层厚度均匀、化学稳定性好和表面光洁平整^[7~9]。若在化学镀镍磷溶液中加入少量的钨盐, 则可进一步增加镀层的耐蚀性和耐磨性^[10,11], 但是目前关于镁合金上直接化学镀 Ni-W-P 的研究却很少。

本文研究了在 AZ91D 镁合金上直接化学镀 Ni-P 和 Ni-W-P 镀层, 通过形貌、结构观察和电化学方法探讨其耐蚀机理及其后续热处理对 Ni-W-P 镀层耐蚀性的影响, 期望进一步改善镁合金的耐蚀性能。

2 实验方法

实验材料选用的 AZ91D 镁合金化学成分 (mass%) 为: Al 8.92, Zn 0.66, Cu 0.0034, Fe<0.0012, Ni<0.0023, Mn 0.181, Si 0.053, Be 0.0014, Mg 余量。

试样尺寸为 40 mm×30 mm×3 mm, 经 SiC 砂纸打磨至 1500[#] 以保证试样表面具有相同的粗糙度。在化学镀之前试样经过打磨 → 丙酮除油 → 碱洗 → CrO₃ 酸洗 → HF 活化工序。为防止工序间相互污染, 在各步工序间都使用去离子水对试样进行清洗。

化学镀 Ni-P 镀液组成为: 硫酸镍 (NiSO₄·6H₂O) 15 g/L~20 g/L, 次亚磷酸钠 (Na₂H₂PO₂·H₂O) 18 g/L~22 g/L, 柠檬酸钠 (C₆H₅Na₃O₇·2H₂O) 12 g/L~15 g/L, 氟化氢铵 (NH₄HF₂) 20 g/L~30 g/L, 稳定剂少许。镀液 pH 5.5~6.5, 温度 80 ℃。在此镀液中添加一定量的钨酸钠 (Na₂WO₄·2H₂O) 进行施镀, 即可得到 Ni-W-P 镀层。镀层厚度均控制在 15 μm 左右。

镀层的热处理工艺: 将化学镀 Ni-P 及 Ni-W-P 试样在电热鼓风干燥箱中经 250 ℃ ± 2 ℃ 保温 50 min 后空冷。

化学镀 Ni-P 及 Ni-W-P 镀层的表面形貌通过带有能谱分析 (EDS) 的 SSX-50 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察。镀层的相组成使用 Pro MPD X 衍射仪 (XRD) 进行表征。使用 401MVDTM 显微硬度计测试镀层硬度。用电化学方法研究镁合金镀层的腐蚀行为, 采用三电极体系, 其中辅助电极为 213 型铂电极, 参比电极为 232 型饱和甘汞电极 (SCE)。腐蚀介质为用去离子水配制的 3.5%NaCl 溶液。工作电极留出 1 cm×1 cm 工作面积, 其余区域用环氧树脂密封。Tafel 极化曲线测试的最低电位设为 -1.2 V 左右, 最高电位值为 0.4 V, 扫描速率为 5 mV/s。

定稿日期: 2009-03-09

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目 (2006BAE04B09 - 7) 和沈阳市人才资源专项 (2007010303025) 资助

作者简介: 李端阳, 男, 1983 年生, 硕士生, 研究方向为镁合金的表面处理

通讯作者: 秦高梧, E-mail: qingw@smm.neu.edu.cn

3 结果与讨论

3.1 Ni-P 及 Ni-W-P 的结构、耐蚀性及硬度

Ni-P 及 Ni-W-P 层表面形貌照片(图 1)呈现,两者差别不大,镀层均为胞状组织,晶粒大小较为均匀,晶粒间结合紧密,没有明显的缺陷和孔隙。但后者的组织相对较均匀。两镀层 EDX 成分分析表明, Ni-P 层含 P 量为 13.7 mass%, 属高磷镀层, 而加入 W 后, Ni-W-P 镀层中含 W 量为 2.3 mass%, 而含 P 量仅为 8.0 mass%, 属中磷镀层。

镀层相组成的 XRD 结果于(图 2)指出, 镁合金基体中分为 α -Mg 和 $Mg_{17}Al_{12}$ 两相。化学镀镀层中出现的一些很微小的峰, 正是由于镀层厚度有限($\sim 15 \mu\text{m}$), 使镁合金基体的峰显现出来。排除基体干扰峰后得出, 仅在 44.8° 处出现 Ni 的非晶态漫散

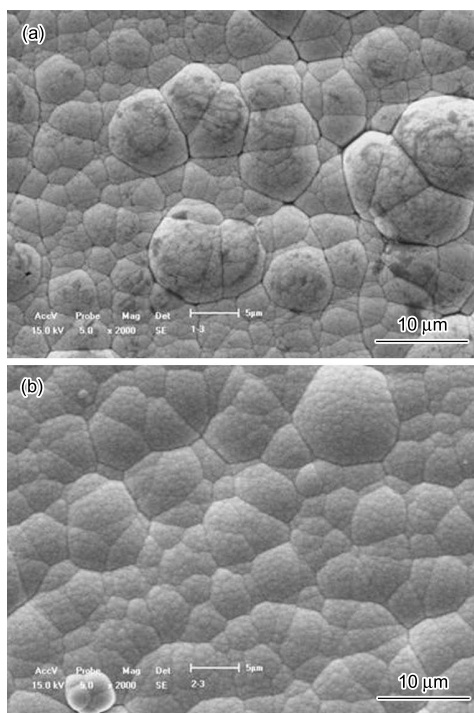


Fig.1 SEM observation of the surface morphologies of the coatings (a) Ni-P coating, (b) Ni-W-P coating

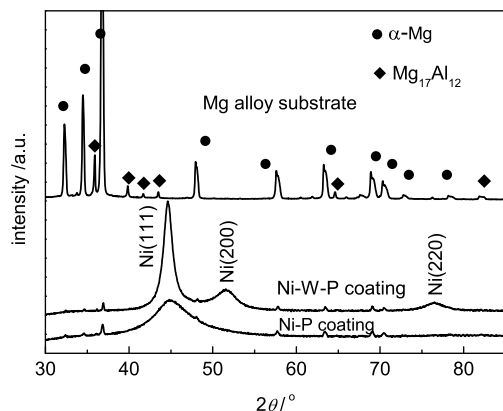


Fig.2 XRD patterns of Ni-P and Ni-W-P coatings

射峰, 与文献 [10] 所得结论 Ni-P 层为典型的非晶结构相吻合; 加入 W 后镀层的组织结构发生明显变化, 可以清楚地看出, 相对于 Ni-P 层, Ni-W-P 镀层有明显的 Ni (111) 峰和较微弱的 Ni (200)、Ni (220) 峰, 说明镀层呈晶态结构。结合 EDX 结果, 推测由于 W 的加入使得 P 的含量降低, 并最终导致镀层非晶化的驱动力降低, 所以 Ni-W-P 镀层表现为晶态结构。同时, 也可以看出三处 Ni 峰较宽, 说明晶粒细小, 根据 Scherrer 公式估算得出其晶粒尺寸约为 7 nm, 故该 Ni-W-P 镀层为纳米晶结构。由极化曲线(图 3)知, Ni-W-P 层与传统的 Ni-P 层的耐蚀性相似。虽有文献报道 [8], 随着 W 的加入会提高 Ni-P 层的耐蚀性。但在本实验中, 由于制得的 Ni-W-P 结构为纳米晶结构, 而高 P 含量的 Ni-P 层是非晶态结构。一般而言, 同成分的非晶结构的耐蚀性要优于晶态, 根据本实验的结果, 可以认为纳米晶 Ni-W-P 镀层更加致密且成分均匀, 最终导致这两种镀层的耐蚀性能相当。

镁基体、Ni-P 及 Ni-W-P 层的硬度值测量结果表明, 镁基体的硬度值很低, 仅有 87 VHN, Ni-P 层使得其硬度大大提高, 硬度值约为 500 VHN, 提高了近 6 倍。加入 W 元素后, 硬度值高达到 570 VHN, 较 Ni-P 层又有所提高。硬度的提高, 可以更好地保护镁基体, 防止由于镀层机械损坏而造成基体腐蚀的发生。

3.2 后续热处理对 Ni-P 及 Ni-W-P 层结构及耐蚀性的影响

对比后续热处理前后镀层的组织形貌(图 1、图 4)可见, 由于热处理作用, Ni-P 层的胞状组织尺寸显著增大, 而 Ni-W-P 镀层中胞状组织尺寸则没有观察到明显增大。在 Ni-W-P 镀层中也可观察到, 在其胞状组织之上有尺寸为纳米级的析出物。Balaraju 等 [12] 已得出 Ni-W-P 层中 W 以混合氧化态存在。据此推测在本实验中, 经热处理后会可能有更多的 W 以氧化物形态存在, 表现为大量析出物出现(图 4)。

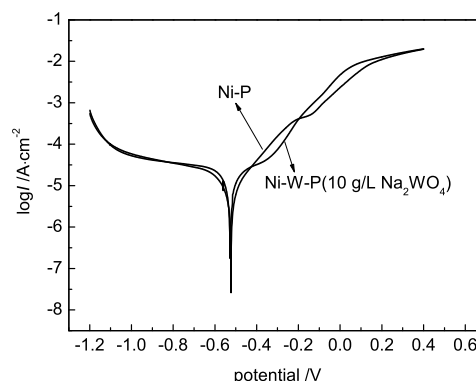


Fig.3 Polarization curves of Ni-P and Ni-W-P coatings.

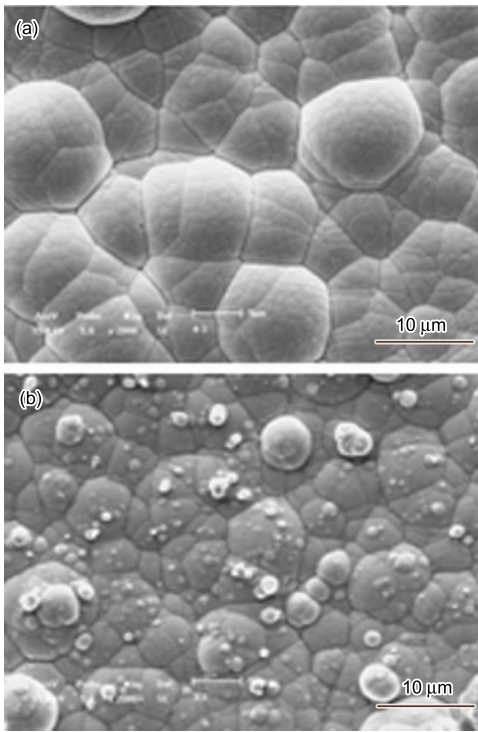


Fig.4 SEM observations of the surface morphologies of the coatings after annealing (250 °C, 50 min)
(a) Ni-P coating, (b) Ni-W-P coating.

析出物的出现也阻碍了胞状组织在热处理过程中的长大。热处理后的 Ni-W-P 镀层相对于 Ni-P 层组织更加细小和致密。

热处理后的 Ni-P 及 Ni-W-P 镀层 XRD 测试结果 (图 5) 显示, 镀层中仍有 Mg 基体的衍射峰出现, 将其与热处理前的 XRD 测试结果 (图 2) 对比发现, Ni-W-P 镀层经热处理后, 衍射谱峰基本没有变化, 说明其晶体结构基本没有变化。而 Ni-P 层的 XRD 衍射谱峰变化较大, 热处理后不仅出现了 Ni (200) 与 Ni (220) 峰, 还出现了 Ni₃P 相的峰。Balaram 等^[12]对 Ni-11.3 mass%P 非晶态镀层在 355 °C 以下的升温过程中没有发现 Ni₃P 相的析出, 而在本研究中, 250 °C 的等温处理出现了 Ni₃P 相。究其原因, 可能与本研究中制备的 Ni-P 非晶层 P 含量高 (~13.7 mass%), Ni₃P 相析出具有更高的热力学形核驱动力有关; 这也可以从含 P 量较低的 Ni-W-P 镀层在同样的条件下 (图 2) 没有出现 Ni₃P 相得到验证。这也可以说明 Ni-W-P 镀层较 Ni-P 层具有更好的热稳定性能, 其服役的温度范围较 Ni-P 层更加宽泛^[13]。

对比热处理前 (图 3) 和后 (图 6) 的极化曲线可以看出, Ni-P 层在热处理后电位略微负移, 耐蚀性能有所下降。这是因为镀层晶化所致, 晶界的出现使得晶界和基体之间形成微电池, 加速了镀层的腐蚀。而非晶镀层没有易构成快速腐蚀通道的晶界或是其他结构缺陷, 因而表现出更高的耐蚀性能^[14~16]。热

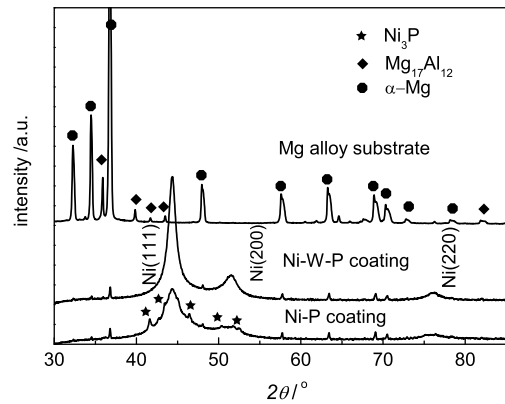


Fig.5 XRD patterns of the Ni-P and Ni-W-P coatings after annealing at 250 °C for 50 min

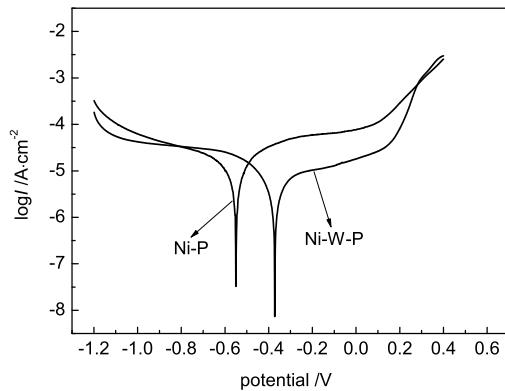


Fig.6 Polarization curves of the Ni-P and Ni-W-P coatings after annealing at 250 °C for 50 min

处理后, 由于 Ni-P 层电位略微负移, 而 Ni-W-P 层的自腐蚀电位移正 150 mV 左右, 耐蚀性能得以明显提高, 主要是由于镀层组织更加细小和致密所致。Gao 等^[17]通过在碳钢上制得 Ni-W-P 层, 并对其进行热处理发现, 纳米晶 Ni-W-P 层经热处理后耐蚀性大为提高, 超出热处理前的非晶态 Ni-W-P 层。他们认为, 纳米晶晶粒极其细小, 意味着镀层中存在着大量的晶界。晶界是扩散的快速通道, 使得钝化元素 W 原子的扩散变得很容易, 以致更易在镀层表面形成致密的 WO₃ 膜, 以致起到了很好的保护作用。

根据 GB/T13912-92, 利用热振法和锉刀试验评价热处理前后的 Ni-P 及 Ni-W-P 层结合力。样品经 20 次热振试验后表面仍完好, 无起皮和剥落现象; 用锉刀沿 45° 锉去表面镀层, 露出基体金属与镀层界面, 镀层不起皮, 说明镀层的结合力良好。

4 结论

(1) 经传统前处理工艺后, 可实现在 AZ91D 镁合金上直接化学镀 Ni-P 及 Ni-W-P 镀层, 镀层与基体结合良好。Ni-W-P 镀层为晶态的纳米晶结构, 镀层组织更细小、致密, 而 Ni-P 层为非晶态结构, 两种镀层在 3.5%NaCl 水溶液中的耐蚀性相当。

(2) 经过 250 °C, 50 min 退火后, Ni-W-P 层析出更多细小组织, 相对于热处理前、后的 Ni-P 层, 镀层耐蚀性得到显著提高。

参考文献

- [1] Song G L. The Corrosion and Protection of Mg Alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006,14-15
(宋光玲. 镁合金腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006, 14-15)
- [2] Chen J L, Yu G, Hu B N. A zinc transition layer in electroless nickel plating [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201: 686-690
- [3] Dwain M. A global review of magnesium parts in automobile [J]. Light Met. Age., 1996, 8: 60-65
- [4] Song G L. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys [J]. Adv. Eng. Mater., 2005, 7(7): 563-586
- [5] Zhou L L, Yi D Q, Deng S H, et al. A new environment-friendly anodizing process for magnesium alloys [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2006, 26(3): 176-179
(周玲玲, 易丹青, 邓妹皓等. 镁合金环保型氧极氧化工艺研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报. 2006, 26(3): 176-179)
- [6] Li J Z, Shao Z C, Hao J J, et al. Two-steps electroless nickel plating of magnesium alloys [J]. J. Northeastern Univ., 2005, 26(3): 1-3
(李建中, 邵忠财, 郝建军等. “两步”法镁合金化学镀镍的研究 [J]. 东北大学学报, 2005, 26(3): 1-3)
- [7] Guo H F, An M Z. Electroplating and electroless plating on magnesium and its alloys [J]. Electroplat. Poll. Contr., 2004, 24(2):1-5
(郭鸿飞, 安茂忠. 镁及镁合金电镀与化学镀 [J]. 电镀与环保. 2004, 24(2): 1-5)
- [8] Umehara H, Takaya M, Terauchi S. Chrome-free surface treatment for magnesium alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2003, 169: 666-669
- [9] Zhao M, Wu S S, An P, et al. Investigation on chromium-free conversion coating on AZ91D magnesium alloy [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2007, 27(1): 17-22
(赵明, 吴树森, 安萍等. AZ91D 镁合金表面无铬转化膜的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(1): 17-22)
- [10] Zhang Y C, Hu R N, Xiang R. The Handbook of Electroplate [M]. Beijing: National Defence Press, 2007, 547-548
(张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2007, 547-548)
- [11] Huo H W, Li Y, W F H. Electroless nickel plating on AZ91D magnesium alloy [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2002, 22(1): 14-16
(霍宏伟, 李瑛, 王福会. AZ91D 镁合金化学镀镍 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(1): 14-16)
- [12] Balaraju J N, Jahan S M, Jain A. Structure and phase transformation behavior of electroless Ni-P alloys containing tin and tungsten [J]. J. Alloys Compd., 2007, 436: 319-321
- [13] Liu Z M, Gao W. Electroless nickel plating on AZ91 Mg alloy substrate [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 200: 5087-5093
- [14] Wu F B, Tian S K, Chen W Y. Microstructure evaluation and strengthening mechanism of Ni-P-W alloy coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 177-178: 312-314
- [15] Tien S K, Duh J G, Chen Y I. Structure, thermal stability and mechanical properties of electroless Ni-P-W alloy coatings during cycle test [J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 177-178: 532-540
- [16] Zhang W X, Huang N, He J G. Electroless deposition of Ni-W-P coating on AZ91D magnesium alloy [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253(11): 5116-5121
- [17] Gao Y, Zheng Z J, Zhu M. Corrosion resistance of electroless deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures [J]. Mater. Sci. Eng., 2004, A381: 98-103

STRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE OF ELECTROLESS PLATING Ni-P AND Ni-W-P COATINGS ON AZ91D MAGNESIUM ALLOY

LI Duanyang¹, SHEN Bo¹, REN Yuping¹, PEI Wenli¹, YANG Zhongdong¹, WANG Jijie², QIN Gaowu¹
(1. College of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819; 2. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Aeronautical and Astronautics, Shenyang 110136)

Abstract: Ni-P and Ni-W-P coatings were prepared on AZ91D magnesium alloy by a direct electroless plating processing. The microstructure, phases and corrosion resistance of the prepared and post-annealed coatings were studied by using scanning electron microscopy, X-ray diffraction technique and electrochemical test. The results show that the Ni-P coating is of amorphous structure while the Ni-W-P coating is of nanocrystalline structure with a grain size of about 7 nm, and they have similar corrosion resistance against 3.5%NaCl aqueous solution. The corrosion potential of the Ni-W-P coating after annealing at 250 °C for 50 min positively shifts by 150 mV as compared to that of as-prepared Ni-W-P or Ni-P coating, implying the corrosion resistance of the annealed Ni-W-P coatings has been much improved.

Key words: AZ91D magnesium alloy, Ni-P coating, Ni-W-P coating, corrosion resistance