

镁合金化学镀镍研究进展

王天旭 李子全

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 210016)

摘 要 介绍了镁合金化学镀镍的浸锌法和直接化学镀法,以及已应用于镁及镁合金上的各种化学镀镍镀层。同时,对镁及镁合金化学镀镍的发展状况作了简要评述。

关键词 化学镀 Ni-P,镁合金,腐蚀与防护

Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloy

Wang Tianxu Li Ziquan

(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract The electroless nickel plating after zincate pre-treatment, direct electroless nickel plating, etc as well as various electroless nickel coatings already applied to magnesium and its alloys are described. At the same time, the problems in the developments of electroless plating on magnesium and its alloys are discussed briefly.

Key words Electroless nickel, Magnesium alloy, Corrosion and protection

1 引言

镁及其合金是有色金属材料中最具有开发和推广应用前途的金属材料,镁的比强度很高,是工程应用中最轻的材料之一;镁还具有良好的导热、导电性、尺寸稳定性、电磁屏蔽性、机加工性能以及再循环利用的性能;镁弹性模量低,约 45 GPa,减震性能好,适合于做承受剧烈振动的零件。这些特性可使其成为汽车工业、航空工业及电子工业中首选的结构材料^[1]。但较差的耐蚀性制约了镁合金潜力的发挥。镁的平衡电位为 -2.37 V,很容易发生氧化反应。镁在海水中的稳定电位为 -1.6 ~ -1.5 V^[2]。镁在空气中与氧能够形成一层很薄的氧化膜^[3],但氧化膜疏松、多孔, PB 比为 $0.99 < 1$ [PB 比即 Pilling_Bedworth 原理:氧化膜具有保护性的必要条件是,氧化形成的金属氧化膜的体积 (VMO)比生成这些氧化膜所消化的金属体积 (VM)要大,即 $VMO/VM > 1$]不能形成有效稳定的保护膜,导致镁合金的腐蚀反应可以持续发展下去^[4]。镁合金的耐蚀性差,是限制镁合金应用的主要因素^[5-6]。

提高镁合金耐蚀性的常用方法主要有:(1)提高合金的纯度和开发新的合金;(2)采用快速凝固工艺;(3)表面处理。前两种方法主要提高整体部件的耐蚀性,后一种方法是在整体提高的基础上,通过不

同方法在表面形成一种很薄的涂层,利用涂层在基体和外界环境之间形成的屏障,抑制和缓解镁合金材料的腐蚀。在镁合金中加入合金元素,如铝、锌和稀土,以及采用快速凝固工艺,不能满足一些条件下对耐蚀性的要求。因此表面处理技术是进一步提高镁合金耐蚀性的最合适的方法。在镁合金表面处理技术中,一般采用化学转化、阳极氧化、电镀、化学镀等表面防护技术。比较而言,镁合金上化学镀镍磷层厚度均匀、硬度高、耐磨性和耐蚀性好,而且有很好的传导性和电磁屏蔽性,在某些领域是一种不可替代的表面处理方法。本文对镁及镁合金化学镀发展现状作简要概述。

2 化学镀

在化学镀中,至今研究和工程应用最为广泛的是化学镀镍。化学镀镍层实际上是镍合金,如果镀液还原剂为次亚磷酸钠,则主要合金元素是磷。

金属镍和钯,本身对化学镀液具有催化活性;钢铁和铝等金属,浸入化学镀液后通过直接置换镀液中的镍获得催化活性;另一些金属,如铜,则需要采用预镀镍、电冲击或引入镍核来获得催化活性。

3 镁合金化学镀

3.1 镁合金化学镀的难点

镁合金的化学镀镍工艺较其他基底(钢铁、铝及

收稿日期:2007-07-10;修回日期:2007-09-07

作者简介:王天旭,1968年出生,博士,主要从事金属表面工程的研究。E-mail: scu2607@sina.com

其合金、铜及铜合金)的化学镀镍工艺相对复杂和困难。镁合金表面的氧化膜,影响与镀层的结合强度;镁合金化学活性强,与溶液中的金属离子会发生强烈的置换,沉积的镀层疏松、多孔、结合力差;镁合金中的基体相和第二相如稀土相、Y相有不同的电化学特性,可能导致沉积不均匀,增加了化学镀的难度。例如镁合金 AZ91中的金属间化合物 $Mg_{17}Al_{12}$ 分布于晶间,基体相和 $Mg_{17}Al_{12}$ 具有不同的电极电位,其数值分别为 -1.73 和 -1.0 V (相对于 0.1 M 甘汞电极)^[7],两个相之间存在明显的电位差;同时由于镁合金表面电势分布不均,在镀液中基体相和第二相易形成腐蚀原电池,造成严重基体腐蚀。

3.2 镁合金化学镀方法

目前进行的镁合金的化学镀镍方法主要有浸锌法和直接化学镀法。

3.2.1 浸锌法

浸锌法是在含焦磷酸盐的锌盐溶液中浸渍后,经氰化镀铜打底,然后进行化学镀。浸锌法得到的镀层结合力好,但工序复杂,需要氰化物镀铜打底,对环境污染严重,不适用于硅含量较高的合金。张雪敏^[8]等对浸锌法中的 Dow 法化学镀的前处理工艺中酸洗浸蚀和浸锌工艺作适当的改进,用磷酸洗代替原来的酸酞加三氯化铁浸蚀并采用新的络合剂,并增加浓度和浸锌时间,在镁合金 AZ91 上获得了优良镀层,并通过实验比较了 4 种添加剂对镁合金化学镀镀速及镀液稳定性的影响,实验结果表明,钇和铈对镀液的稳定性影响较大,氟化铵和碳酸钠对镀速的影响较为显著,尤其是添加的 Y^{3+} 浓度为 0.02 g/L 时,镀液的稳定性提高最多,而碳酸钠在 19 g/L 左右时加速作用最为明显。

3.2.2 直接化学镀法

直接化学镀法的预处理包括:碱性除油、酸性浸蚀和活化阶段。酸性浸蚀一般采用铬酸盐酸洗;活化采用 HF 溶液。碱洗前处理是为了镁合金表面的油脂。在碱性溶液中,镁合金表面会形成氧化物或氢氧化物,酸洗的目的就是为了去除在镁合金表面形成的疏松的膜。氢氟酸活化是为了在镁合金表面形成比较致密的氟化镁薄膜,形成均一电势的表面^[9]。

文献 [10~11] 认为镁合金化学镀镍的预处理工艺的特点是在镁合金上以一种保护膜取代另一种保护膜,从而避免其遭受过度腐蚀。碱性除油、酸性浸蚀和活化形成的保护膜的主要成分分别为 $Mg(OH)_2$ 、 $CrOOH$ 和 MgF_2 。活化后表面的主要成分 MgF_2 、 $Mg(OH)_2$ 、 MgO 。镁合金化学镀镍的催化活性主要来自于活化后表面氧化物或氢氧化物在镀液中的溶解而造成基底与镀液中镍离子的置换反应。镁

合金化学镀镍初始沉积具有电化学的性质,镍形核于第二相上。氟化物膜层对镁合金化学镀镍过程有着不可忽视的影响:作为一种保护膜,可以阻止镁合金基底在镀液中的溶解,抑制过于强烈的置换反应,有利于进行化学沉积以及在镀层与基底之间形成良好的结合;另一方面,在镍核的生长过程中,它又会夹杂在靠近基底区域的镀层内,破坏镍层的完整和连续,减弱镀层与基底的结合强度。

Ambat^[12]等深入研究了镁合金 AZ91D 直接化学镀的各项工艺参数,确定了最佳配方。得到的镀层为非晶结构,P 质量分数为 7%,硬度 $600 \sim 700$ HV。镀层横截面微观结构显现叠层结构,P 含量以正弦形式改变。镍核优先于 α 相上形核,一旦 α 相和共晶相被覆盖,镀层开始覆盖主要的 β 相。

直接化学镀法活化液和镀液中一般含有氟离子,李建中^[13]等人经研究后认为:镁合金在氢氟酸和硫酸的混合酸中,当氢氟酸与硫酸的体积分数比 $< 5/6$ 时,镁合金表面能形成一层“钝化膜”,镁合金表面不发生腐蚀;当其体积分数比超过 $5/7$ 时,“钝化膜”被破坏,镁合金表面发生严重腐蚀。在含有氟离子和碳酸根离子的酸性硫酸镍溶液中,活化后镁合金的质量随着溶液的 pH 值增加而增加,在镁合金基体表面镍发生沉积;化学镀初期, MgO 膜逐渐被腐蚀,同时 MgF_2 在镁合金表面上生成;镍首先主要在 MgF_2 膜和 MgO 膜交界处生长;Ni-P 镀层生长优先覆盖 MgF_2 膜,并逐渐蔓延覆盖镁基体;基体腐蚀与镀层生长同时存在;有了催化中心,化学镀层生长速度大于基体腐蚀速度。

3.3 镁合金直接化学镀镍法的改进

3.3.1 直接化学镀镍预处理的改进

宋影伟^[14]等对镁合金传统直接化学镀工艺进行了改进,避免了使用氢氟酸和六价铬等有毒物质。其碱浸溶液以焦磷酸钠为主要成分,pH 值大于 12,去除样品上的油污,并增加表面粗糙度。活化过程采用氟化氢取代了对人体极为有害的氢氟酸。化学镀液成分及操作条件如下:碱式碳酸镍 $8 \sim 12$ g/L,次亚磷酸钠 $20 \sim 25$ g/L,柠檬酸钠 $10 \sim 15$ g/L,氯化钾 $5 \sim 10$ g/L,缓冲剂 $10 \sim 15$ g/L, pH $5.5 \sim 6.5$,温度 80 。他们认为活化后生成的 MgF_2 膜不是连续的,某些部位仍然有 MgO 或 Mg 存在,浸入到化学镀溶液中后, MgO 溶解生成了 Mg ,这些有金属 Mg 存在的位置与镀液中的 Ni^{2+} 发生置换反应生成了金属镍。之后由于镍的自催化作用,镍核横向和纵向两个方向同时生长,最后所有的镍核相连,把镁基体完全覆盖。新工艺中 α 相和 β 相上的镍形核过程相同,各处镀层均匀、致密。

利用在镁合金上先得到的磷化膜,再进行镀镍磷

合金,可实现镁合金化学镀无铬前处理^[15]。AZ91D 镁合金先在无铬的磷酸盐溶液中磷化,磷酸盐溶液中含有磷酸 15.5~17.8 g/L,硝酸锌 2.5~3.9 g/L,氟化钠 1.2~1.8 g/L 等。磷化膜主要由 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 和单质锌组成,金属锌粒子作为进一步镀镍磷合金的形核催化剂,磷化液中的间硝基苯磺酸钠使磷化膜的一部分微阳极区变为微阴极区,增加了磷化膜的成膜速度并细化了磷化膜结晶。

3.3.2 直接化学镀镍镀液的改进

直接化学镀法镀液一般采用碱式碳酸镍,这是由于 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的存在会对镁合金基体造成腐蚀。碱式碳酸镍为镍源有两个缺点:(1)碱式碳酸镍水溶性不好,一般采用氢氟酸使之溶解来补充镍的消耗,这样会造成镀液中 F^- 浓度的增加,次亚磷酸钠的补充会使 Na^+ 浓度增加,随着使用周期的增加,会产生 NaF_2 和 NaF 沉淀,影响镀层质量和寿命;(2)碱式碳酸镍成本高,其价格是硫酸镍的两倍多。硫酸镍的价格低廉,易制成纯度较高的产品,且易溶解,是镍源的最佳选择。胡波年等^[16]以镀液 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 20 g/L, $HF(40\%)$ 12 mL/L, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 5 g/L, NH_4HF_2 10 g/L, $NH_3 \cdot H_2O(25\%)$ 30 mL/L, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 20 g/L, H_2NCSNH_2 1 mg/L, pH4.0 和镀液 $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 10 g/L, $HF(40\%)$ 12 mL/L, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 5 g/L, NH_4HF_2 10 g/L, $NH_3 \cdot H_2O(25\%)$ 30 mL/L, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 20 g/L, H_2NCSNH_2 1 mg/L, pH(6.5 ± 1.0) 为研究对象,对比研究了以碱式碳酸镍和硫酸镍分别为主盐的镀液成分和温度对 AZ91D 镁合金腐蚀的影响。研究发现碱式碳酸镍镀液无论在低温还是在施镀温度下对镁合金基体的腐蚀都很低; SO_4^{2-} 离子本身不会破坏 MgF_2 膜而使镁合金腐蚀,低温硫酸镍主盐的镀液有明显腐蚀是由于 MgF_2 膜的不致密和 Ni^{2+} 离子加速镁合金腐蚀造成的。温度提高会增加 Mg^{2+} 与 F^- 的反应性,生成更多的 MgF_2 ,减少了与溶液的接触面积,50 以上无明显腐蚀。在 70~95 的施镀温度下,硫酸镍为主盐的镀液对镁合金基体有较好的保护作用,可在镁合金上施镀,得到的镀层质量较高,耐蚀性好,结合力强。

采用缓冲剂 Na_2CO_3 ,可降低镁合金在镀液中的腐蚀速度,无需氟离子而进行镁合金化学镀^[17]。镁合金在具有良好的缓冲性能的溶液中腐蚀速度明显下降,因此缓冲剂 Na_2CO_3 适合硫酸镍为主盐的镁合金化学镀。 Na_2CO_3 可以提高化学镀速,也可调节镀层与基体之间的结合力及缓冲化学镀过程 pH 值变化。酸性浸蚀溶液为 CO_3 120 g/L, HNO_3 110 mL/L;活化溶液 $HF(70\%)$ 220 mL/L。化学镀液组成为 $NiSO_4$ 25 g/L, NaH_2PO_2 30 g/L, $C_6H_5Na_3O_7$ 30 g/L, Na_2CO_3 30 g/L, $NH_3 \cdot H_2O$ 调节 pH 值,控制

pH 值为 11, 温度 (80 ± 2)。所得镀层均匀致密,孔隙率低,属于晶态特征明显的低磷镀层,且耐蚀性好;镀层与基体结合良好。文献 [18] 也采用硫酸镍为主盐,并开发了新的预处理技术,在 AM60 镁合金表面获得 Ni-P 合金镀层,镀层磷含量较高,在含氯介质中镀层呈现钝化特征。其工艺流程为:打磨 - 除油 - 酸性钼酸盐浸蚀 - 碱性活化 - 化学镀镍。化学镀镍溶液:硫酸镍 15~25 g/L;次亚磷酸钠 18~40 g/L;络合剂适量;稳定剂少量;湿润剂少量;氨水适量;pH 6.0~7.0;温度 80~85;时间 120 min。

3.4 热处理对镁合金化学镀层的影响

热处理对提高化学镀镀层性能具有极为重要的作用。通过热处理工艺,可以改变镀层组织结构,从而改变镀层的性能,并最终将这些性能赋予镀层基底。镁合金熔点较低,故热处理温度不能太高。毕虎才等^[19]研究了热处理温度对 AZ91D 化学镀 Ni-P 镀层性能的影响。化学镀前处理为碱洗、酸洗、活化后,采用的镀液为 $NiCO_3$ 8.5 g/L, $HF(40\%)$ 9 mL/L, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 5 g/L, NH_4HF_2 8.5 g/L, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 24 g/L, 糖精 5 g/L, pH 值 5.5~6.5。获得的镀层 P 质量分数为 6.68%。随着热处理温度的升高,结合力先减小后快速增加,然后又减小。350 附近结合力最大,为 3.7 MPa。硬度随着热处理温度的升高,先稍有下降后持续提高,400 附近硬度最大,为 825 HV,随后下降。热处理温度低于 200,镀层腐蚀电位有所提高,热处理温度高于 200,腐蚀电位和腐蚀电流整体有下降趋势。

3.5 镁合金三元化学镀镍和双层镍

为了改善二元化学镀镍层的综合性能,可通过合金化方法,调整和改变二元镀镍层的微观结构,从而改善其物理化学性质,甚至获得一些新的特性。三元化学镀镍合金层克服了二元化学镀镍合金层的许多缺点,有着较好的综合性能。能够与化学镀 Ni-P 共沉积的元素包括 Re、V、W、Mo、Cu、Sn、Fe 以及 Zn、Mn、Co、B、Pd 等。贾志华^[20]等进行了镁及镁合金化学镀 Ni-Cu-P 的研究。镀覆 Ni-Cu-P 三元合金后的产品具有良好的导电性、抗腐蚀性及结合力。W 是熔沸点最高的元素之一,其硬度高,耐蚀性好。文献 [21] 报道了镁合金化学镀 Ni-W-P,镀层 W 质量分数为 4.5%,试验显示镀层有良好的耐蚀性。

有时单一的表面处理方法不能完全满足实际对耐蚀性的要求,可以结合几种表面处理方法,如化学转化和化学镀镍的结合等。霍宏伟等^[22-23]在镁合金化学转化膜上沉积 Ni-P,发现耐蚀性得到进一步改善。AZ91D 和 AM50 合金经锡酸盐转化处理后,可以形成以 $MgSnO_3 \cdot H_2O$ 为主要成分的转化膜,经 1 h 处理的转化膜的厚度约 3 μm 左右,与基体结合良好。经 $SnCl_2$ 敏化、 $PdCl_2$ 活化、 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 还原

后,进行化学镀镍。镀层与基体之间的锡酸盐转化膜的存在,可降低镀镍层与基体之间的电位差,避免Ni层失效后发生强烈的电偶腐蚀。镁合金微弧氧化后,也可进行化学镀镍^[24]。镁合金在以硅酸盐为电解液体系中得到微弧氧化膜,经SnCl₂敏化、PdCl₂活化后,弧氧化膜表面形貌及成分都未发生明显的改变,然后进行以硫酸镍为主盐的“无氟酸性”化学镀。微弧氧化膜-化学镀层细小致密,孔隙率低;镀层的HV硬度为1019.5HV,且其耐蚀性能得到明显的提高,自腐蚀电位提高为-0.2V左右,钝化区间达800mV左右;化学镀层与镁合金基体结合力明显加强。

4 结语

化学镀镍集耐蚀、耐磨、镀层均匀等性能于一身,如果成功用于镁合金的表面处理,将能大大拓宽镁合金的使用范围。

(1)由于镁的活性高,直接化学镀需要特别的镀液配方(不同于钢铁、铝合金、铜合金等的镀液配方)以及前处理。镁合金直接化学镀前处理大多数使用了对环境和人身有害的物质,如铬酐、氟化物或磷酸盐等。开发对环境没有污染的镀前处理配方,非常有必要。

(2)为了阻止镁合金基底在镀液中的溶解,一般直接化学镀液中含有氟离子,主盐采用碱式碳酸镍。而以硫酸镍或者氯化镍为主盐的镀液,配置简单,维护方便,成本低,适合于工业应用。但在含有硫酸根离子或氯离子的溶液中镁合金被较快腐蚀,以硫酸镍或氯化镍为主盐的无氟化物镁合金化学镀还需进一步研究。

(3)随着工业的发展,对材料要求具有更高的耐蚀性、耐磨性、磁性和硬度等,Ni-P合金往往不能满足要求,因此三元化学镀镍以及双层镀等是镁合金化学镀镍的发展方向之一。

参考文献

- 1 Ambatr, Aung, Zhou W. Evaluation of micro-structural effects on corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy Corrosion Science, 2000; 42: 1433 ~ 1455
- 2 Udhayan R, Devendra Prakash Bhatt On the corrosion behaviour of magnesium and its alloys using electrochemical techniques Journal of Power Sources, 1996; 63: 103 ~ 107
- 3 Mcintyre B S, Chen C. Role of impurities on Mg surfaces under ambient exposure conditions Corrosion Science, 1998; 40 (10): 1697 ~ 1709
- 4 Makar G L, Kruger J. Corrosion of magnesium. International Materials Reviews, 1993; 38 (3): 138 ~ 153
- 5 Gebert A, Wolff Y, John A et al Corrosion behaviour of Mg65Y10Cu25 metallic glass Scripta Mater, 2000; 43: 279 ~ 283
- 6 Inoue H, Sugahara K, Yanamoto A et al Corrosion rate of magnesium and its alloys in buffered chloride solutions Corrosion

Science, 2002; 44: 603 ~ 610

- 7 Lunder O, Lein J E, Aune T K et al The role of Mg₁₇Al₁₂ phase in the corrosion of Mg alloy AZ91. Corrosion, 1989; 45 (9): 741 ~ 748
- 8 张雪敏,赵海鹏. 镁合金化学镀及其添加剂研究. 郑州大学学报(工学版), 2004; (25): 97 ~ 99
- 9 Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review. Journal of Alloys and Compounds, 2002; 336: 88 ~ 113
- 10 Xiang Yanghui, Hu Wenbin, Liu Xinkuan et al Initial deposition mechanism of electroless nickel plating on magnesium alloys Trans MF, 2001; 79 (1): 30 ~ 32
- 11 Xiang Yanghui, Hu Wenbin, Liu Xinkuan et al A study on the surface state during the pretreatment of electroless nickel plating on magnesium alloys, Trans MF, 2001; 79 (1): 27 ~ 29
- 12 Ambat R, Zhou W. Electroless nickel plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters Surface and Coatings Technology, 2004; 179: 124 ~ 134
- 13 李建中. 镁合金化学镀的研究. 东北大学博士学位论文, 2005
- 14 宋影伟,单大勇,陈荣石等. AZ91D镁合金化学复合镀Ni-P-ZnO₂的工艺与性能. 中国有色金属学报, 2006; 16 (4): 625 ~ 630
- 15 牛丽媛,李光玉,江中浩等. 镁合金镀镍磷合金及无铬前处理工艺. 吉林大学学报(工学版), 2006; (36) 2: 148 ~ 152
- 16 胡波年,陈珏伶,余刚等. 镁合金在镀液中的腐蚀行为. 中国有色金属学报, 2005; 15 (3): 463 ~ 470
- 17 李建中,邵忠财,田彦文. 以硫酸镍为主盐的镁合金化学镀镍. 中国有色金属学报, 2005; 15 (1) 152 ~ 156
- 18 王晓民,王莹,辛士刚等. AM60镁合金上两种化学镀镍方法及镀层耐蚀性比较. 沈阳师范大学学报(自然科学版). 2006, 24 (4): 460 ~ 462
- 19 毕虎才,卫英慧,侯利锋等. 热处理温度对AZ91D化学镀Ni-P镀层性能的影响. 兵器材料科学与工程, 2005; 29 (6): 14 ~ 17
- 20 贾志华,王玉平. 镍及镁合金化学镀Ni-Cu-P三元合金工艺. 电镀与涂饰, 2004; 23 (3): 6 ~ 8
- 21 Zhang W X, Huang N, He J G et al Electroless deposition of Ni-W-P coating on AZ91D magnesium alloy Applied Surface Science, 2007; 253: 5116 ~ 5121
- 22 霍宏伟,李瑛,王福会. 化学转化膜上沉积镍对镁合金耐蚀性能的影响. 中国有色金属学报, 2004; 14 (2): 267 ~ 272
- 23 Huo H W, Li Y, Wang F H. Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer Corrosion Science, 2004; 46: 1467 ~ 1477
- 24 李建中,田彦文,崔作兴. 镁合金微弧氧化-化学镀的研究. 稀有金属材料与工程, 2007; 36 (3): 528 ~ 532

(编辑 任涛)