

镁合金微弧氧化陶瓷层表面化学镀镍研究

刘向艳, 郭锋, 李鹏飞, 张登峰, 毛泽旭

(内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 150001)

[摘要] 在镁合金微弧氧化陶瓷层表面化学镀镍,研究了施镀温度和时间对镀速的影响,分析了镀层的形貌、成分组成及其与陶瓷层的结合情况,测试了镀层的磨损性能和耐腐蚀性能。结果表明:在 80 ℃ 的硫酸镍体系镀液中施镀 60 min,可以得到平均厚度 35 μm 左右的中磷镍镀层;镀层致密、厚度均匀,且与陶瓷层相互嵌合、结合紧密,具有较好的耐磨性能和耐腐蚀性;镀镍层对陶瓷层有很好的封孔作用。

[关键词] 镁合金;微弧氧化;化学镀镍

[中图分类号] TG174.453; TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)05-0008-03

Study on Electroless Nickel Plating on Micro-arc Oxidation Ceramics Layer of Magnesium Alloy

LIU Xiang-yan, GUO Feng, LI Peng-fei, ZHANG Deng-feng, MAO Ze-xu

(College of Material Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

[Abstract] The process of electroless nickel plating on the micro-arc oxidation ceramics of the magnesium alloy was tried through studying the influence of plating temperature and time on deposition speed, analyzing the morphology and components of the coating and the adhesion to ceramic matrix, testing the coating corrosion and abrasion performance. The result shows that medium phosphorus coating with average thickness of about 35 μm can be prepared in nickel sulfate system solution at 80 ℃ for 60 min. The coating is compact and uniform, and engages with the surface of ceramic layer. The nickel coating has good abrasion resistance and corrosion resistance. Nickel deposit is good for sealing on ceramic coating.

[Key words] magnesium alloy; micro-arc oxidation; electroless nickel plating

镁合金以其质量轻、比强度高、成型性好等优点备受人们关注。但是镁的电极电位比较低,容易被腐蚀,使其应用受到限制^[1-2]。通过表面改性和表面涂层技术,使镁合金隔绝于腐蚀环境从而阻止腐蚀,可以提高镁合金的抗腐蚀性能^[3-6]。目前,微弧氧化陶瓷化和化学镀镍是镁合金表面保护的两种有效方法,但两者分别在膜层性能和制备工艺方面存在不尽如人意的地方^[7-11]:微弧氧化陶瓷层表层疏松,光洁度差,大量存在的孔隙在一定程度上降低了膜层的腐蚀保护作用;而镁合金在化学镀镍时,较高的化学反应活性使其易在酸性镀液中迅速溶解,此外,镁合金表面存在大量金属间化合物,将导致表面电势分布不均,增加了化学镀的难度。

基于上述分析,将微弧氧化技术和化学沉积技术相结合,先在镁合金表面制备陶瓷层,再利用陶瓷表面

化学沉积金属技术^[12-13]在陶瓷层上获得镀镍层,是一种值得探索的镁合金表面改性技术。采用该工艺,可以避免化学镀中各种溶液对镁合金的腐蚀,获得均匀、致密、耐蚀的镀镍层,同时,镍的均匀沉积对微弧氧化膜而言相当于封孔处理,使得组成复合层的两种膜层性能互补。文中采用微弧氧化工艺在镁合金表面制备陶瓷层,重点研究了在硫酸镍体系中的陶瓷层化学镀镍工艺,并对镀层的基本性能进行了分析。

1 实验

1.1 实验材料

基底材料为 AZ91D 镁合金,加工成 $\phi 30\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的圆片试样,经砂纸打磨表面后,在超声波清洗机中用丙酮清洗,干燥备用。

[收稿日期] 2010-04-04; **[修回日期]** 2010-07-26

[基金项目] 内蒙古自治区自然科学基金项目(2009MS0801);高等学校博士学科点专项科研基金(20091514110003)

[作者简介] 刘向艳(1985—),女,内蒙古赤峰人,硕士生,主攻材料表面技术。

微弧氧化和化学镀镍所用溶液,均由分析纯化学试剂和去离子水配制。

1.2 微弧氧化

微弧氧化采用 30 kW 微弧氧化专用设备,其正向电压和频率单独可调。电解液采用如下硅酸盐体系配方:Na₂SiO₄ 20 g/L,NaOH 3 g/L,EDTA-Na₂Mg 2 g/L。微弧氧化过程中,温度强制冷却在 15~30 ℃ 之间,电参数为正向电压 390 V、负向电压 80 V,频率 500 Hz,处理时间为 20 min。微弧氧化结束后,试样用去离子水超声清洗,再放入电热恒温鼓风干燥箱中干燥。

1.3 化学镀镍

工艺流程为:敏化处理→活化处理→还原处理→化学镀镍,各工序所用溶液和工艺条件见表 1。

表 1 化学镀镍各工序的工艺参数

Tab.1 The process and technological parameter of electroless nickel plating

工序	溶液组分	实验条件
敏化	5 g/L SnCl ₂ ,	室温(20 ℃),
	5 mL/L 盐酸	30 s,超声震动。
活化	50 mg/L PdCl ₂ ,	室温(20 ℃),
	5 mL/L 盐酸	30 s,超声震动。
还原	1 g/L NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	室温(20 ℃),1 min。
化学 镀镍	15 g/L NiSO ₄ · 6H ₂ O,	恒温 60~90 ℃,
	35 g/L NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O,	
	5~40 g/L C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O,	
	2~20 g/L NH ₄ HF,	镀液 pH 为 6.5~7.0,
	0.1~100 mg/L 硫脲,	
	0.5~1 g/L 润湿剂,	
	30 mL/L NH ₃ · H ₂ O,	磁力搅拌速度 200 r/min。
	HF 适量	

1.4 分析检测

用 Hitachi-S3400 型扫描电镜和能谱附件分析镀层形貌和微区成分;用增重法估算镀层的平均厚度;用 MM-W1 型立式万能摩擦磨损试验机进行磨损试验,主轴转速 100 r/min,载荷 50 N,摩擦副为 400 目碳化硅砂纸;在 5% 的 NaCl 溶液(5% 为质量分数,后同)中进行浸泡腐蚀实验,浸泡温度 25 ℃。

2 结果与讨论

2.1 镀层的形貌及成分分析

从表面防护方面而言,镀镍层能否完整包覆陶瓷层并与之紧密结合值得关注。图 1 所示的微弧氧化陶瓷层表面比较粗糙,存在孔径大小不等的孔洞;从断面看,陶瓷层与基体结合紧密,但从里向外逐渐由致密变

得疏松。图 2 为试样经 80 ℃,60 min 化学镀镍后的形貌,从图 2 可以看到:陶瓷层表面被覆盖了一层金属镍,镀层致密,表面微观形貌为胞状,未见明显的孔洞及其它缺陷;镀层厚度基本均匀,且与陶瓷层的表面相互嵌合,结合紧密,陶瓷层孔洞消失,表明镍镀层对微弧氧化膜起到封孔作用。

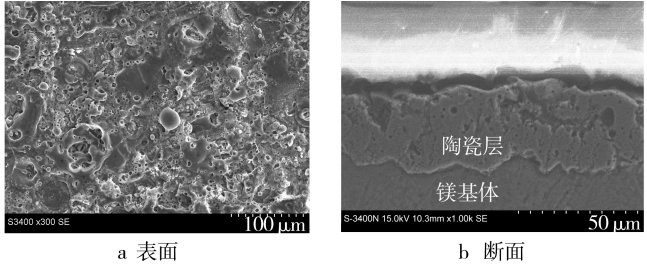


图 1 陶瓷层的形貌

Fig. 1 Photographs of ceramic layer

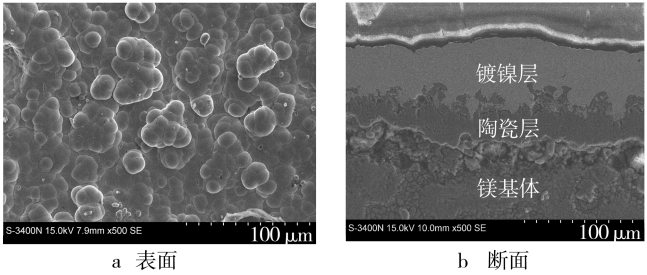


图 2 复合涂层的形貌

Fig. 2 Photographs of complex coating

图 3 给出了在 80 ℃ 施镀 60 min 制备的镀镍层的能谱成分分析结果。分析显示,镀层中主要含有镍、磷元素以及少量的氧、钠元素,其中,镍元素的质量分数为 85.67%,磷元素的质量分数为 7.87%,镍/磷比约为 11:1,为中磷镀层。氧元素可能是镀镍层表面吸附空气中的氧造成的,钠主要来自镀液中的含钠组分。

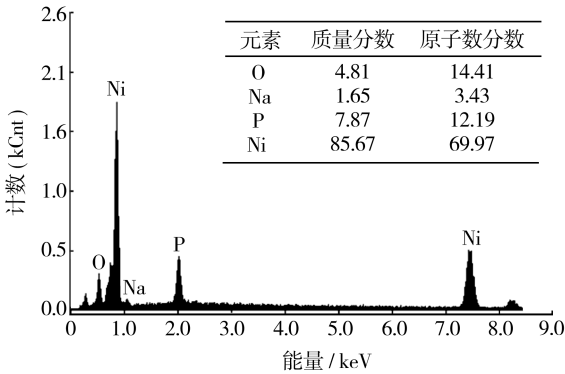


图 3 镀镍层的成分分析

Fig. 3 Component analysis of nickel-plate

2.2 施镀温度和时间对镀层厚度的影响

施镀温度是化学镀的重要工艺条件,对镀速和镀层质量影响极大。图 4 为利用增重法计算的镀层平均厚度(施镀 60 min)与施镀温度的关系曲线,可见镀层

随温度的升高而增厚。这符合化学镀的一般规律^[14],即提高温度有利于镍的催化还原化学反应的进行,镍的沉积速度加快。实验中发现,在 60 °C 施镀时,表面析氢现象极其微弱,施镀 60 min 后,试样表面仅有分散的镍颗粒;而温度提高到 70 °C 时,试样表面可见明显的反应气泡,表明此时镀速已有较大增加;80 °C 时,反应更加剧烈,试样表面有大量气泡产生以至于镀液上面浮有大量泡沫;90 °C 时,虽然反应速度更快,但镀液经常发生分解,不稳定性增加。从镀层表观质量上看,在 70 °C 施镀的镀层仍然存在空洞,在 80 °C 以上施镀可形成致密的镀层。因此,兼顾镀速、镀液稳定性和表面质量几方面的因素,施镀温度控制在 80 °C 左右为好。

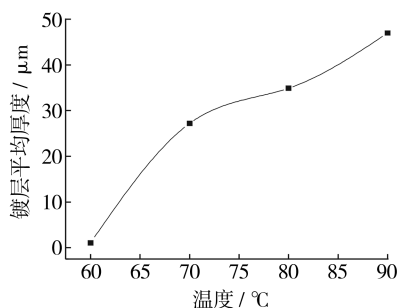


图 4 镀层平均厚度与施镀温度的关系

Fig. 4 The relation between the average thickness of plating and plating temperature

图 5 为在 80 °C 施镀时,时间与平均镀层厚度和平均镀速的关系曲线。从图 5 可见,镀镍的时间也是影响镀速的因素之一,施镀 40 min 后,镀速随时间延长而逐渐降低,80 min 时镀速达到较低。其原因在于,化学镀初期参与反应的 Ni^{2+} 来自于溶液中溶解的游离 Ni^{2+} ,而随着反应的进行,镀液中的 Ni^{2+} 主要来自于镀液配位剂释放的 Ni^{2+} ,在宏观上则表现为镀速下降^[14],所以施镀时要考虑包覆率及其装载量的问题。此外,从图 5 还可见,在文中涉及的实验条件下,镀镍

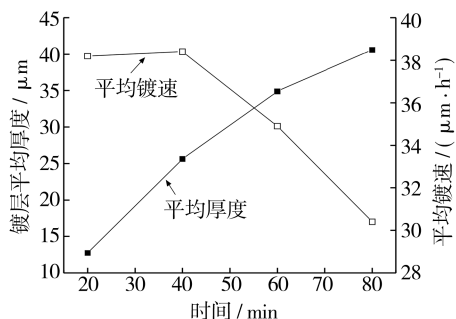


图 5 镀层平均厚度和平均镀速与施镀时间的关系

Fig. 5 The relations between the average thickness of plating and plating time and between the average plating speed and plating time

时间控制在 60 min 左右时,镀层平均厚度可以达到 35 μm 左右。

2.3 镀层的磨损与腐蚀性能

对基体镁合金、陶瓷层试样、陶瓷层+镍镀层试样进行磨损试验,结果见图 6。镍镀层的耐磨性能好于基体镁合金,100 min 后,镀层的累计磨损量比基体镁合金降低了 54%,但与陶瓷层的耐磨性能相比要差很多。镀镍试样的磨损表面没有发现起皮、磨损剥落现象,表明镍镀层与陶瓷层之间的结合牢固。而硬度测试表明,基体镁合金的显微硬度仅为 100HV 左右,而镍镀层可达 570HV。综上所述,镍镀层有利于改善镁合金的耐磨性能。

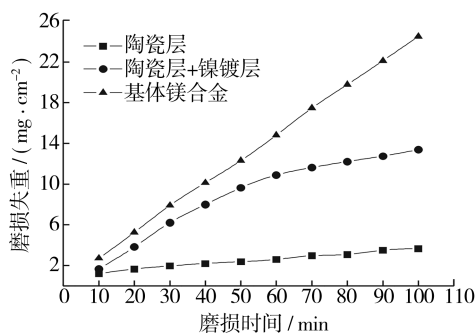


图 6 试样的磨损曲线

Fig. 6 The wear behavior of samples

图 7 所示为试样在 5% NaCl 溶液中的腐蚀失重曲线,可见化学镀镍层的耐蚀性不仅远远好于基体镁合金,也明显好于陶瓷层。镍的电极电势较镁合金高,而且具有很强的钝化能力,能很好地防止腐蚀介质的浸蚀,因此镀镍层对基体有很好的腐蚀保护作用。相比较而言,微弧氧化陶瓷层虽然本身的耐腐蚀能力较强,但膜层孔洞、裂纹等缺陷使得腐蚀介质易渗入,从而使其保护基体不受腐蚀的能力降低。此外,陶瓷层在 NaCl 溶液中浸泡一段时间后有明显的剥落,而镀镍后,镍层封闭陶瓷层,避免了腐蚀介质渗入陶瓷层孔洞及陶瓷层与基体结合处,从而改善了陶瓷层的多孔

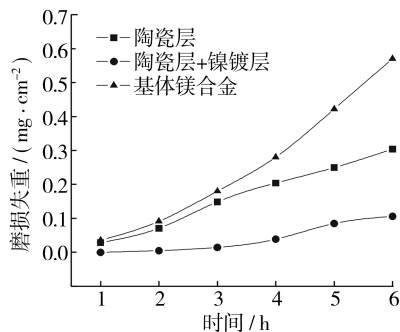


图 7 试样的腐蚀曲线

Fig. 7 The corrosion curve of samples

3 结论

1) 文中获得的铁-钨合金镀层由多边形或球形颗粒组成, 为非晶结构。随着电流密度的增加, 颗粒增大, 孔隙增多且变大, 但电流密度的变化不改变镀层的非晶结构。

2) 在文中涉及的直流电镀条件下, 可获得钨含量较高的镀层, 但随着电流密度的增加, 钨在镀层中的含量略有减少。

3) 在文中涉及的实验条件下, 电流密度对阴极电流效率、镀层厚度和显微硬度均有一定的影响, 随着电流密度增加, 阴极电流效率降低, 镀层增厚且硬度降低。

[参 考 文 献]

- [1] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004: 178—179.
- [2] Donten M, Stojek Z, Osteryoung J G. Voltammetric, Optical, and Spectroscopic Examination of Anodically Forced Passivation of Cobalt-Tungsten Amorphous Alloys[J]. J Elec-

trochem Soc, 1993, 140(12): 3417—3424.

- [3] Habazaki H, Kawashima A, Asami K, et al. The Effect of Tungsten on the Corrosion Behavior of Amorphous Fe-Cr-W-P-C Alloys in 1M HCl[J]. Electrochem Soc, 1991, 138(1): 76—81.
- [4] Mikolaj Donten, Henrikas Cesiulis, Zbigniew Stojek. Electrodeposition and Properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W Amorphous Alloys: A Comparative Study[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(20): 3389—3396.
- [5] Chou Min-Chieh, Chu Chia-Fan, Wu Shinn-Tyan. Phase Transformations of Electroplated Amorphous Iron-tungsten-carbon Film[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 78(1): 59—66.
- [6] Tsyntsar N, Bobanova J, Ye X, et al. Iron-Tungsten Alloys Electrodeposited under Direct Current from Citrate-ammonia Plating Baths[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(20/21): 3136—3141.
- [7] 袁清华, 邢志涛, 陈艳芳, 等. 镀液中硫酸镍浓度对镍钨合金镀层电镀质量的影响[J]. 南方金属, 2009(5): 4—5, 9.
- [8] 朱立群, 李卫平, 吴彩峰. 基体材料对镍-钨非晶态镀层的影响[J]. 材料保护, 1997, 30(7): 16—19.
- [9] 周晚秋. 电沉积镍-钨合金非晶化机理研究[J]. 沈阳师范学院学报(自然科学版), 1997, 15(2): 37—42.

(上接第 10 页)

缺陷。综上所述, 镀镍层对陶瓷层有很好的腐蚀保护和封孔作用。

3 结论

1) 通过微弧氧化预处理/化学沉积的方法, 在镁合金表面制备了陶瓷层+镍镀层的复合层, 在适宜的施镀工艺条件下, 所得镍镀层致密、厚度均匀, 且与陶瓷层表面相互嵌合、结合紧密。

2) 采用硫酸镍体系镀液, 在 80 °C 施镀 60 min, 可以得到平均厚度 35 μm 左右的中磷镀层。

3) 镀镍层具有较好的耐磨性能及耐腐蚀性, 并对陶瓷层起到了很好的封孔作用。

[参 考 文 献]

- [1] Makar G L, Kruger J. Corrosion of Magnesium[J]. International Materials Reviews, 1993, 38(3): 138—153.
- [2] 许越, 陈湘, 吕祖舜, 等. 镁合金表面的腐蚀特性及其防护技术[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2001, 33(6): 753—757.
- [3] Amy L R, Carmel B B. The Corrosion Protection Afforded by Rare Earth Conversion Coatings Applied to Magnesium[J]. Corrosion Science, 2000, 42(2): 275—288.

- [4] 蒋百灵, 张淑芬. 镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(5): 300—303.
- [5] 高福麒, 高斌, 高翔. 镁合金及其表面电沉积技术[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 8—10.
- [6] 蒋百灵, 吴建国. 镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程及微观结构的研究[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(1): 5—7.
- [7] 郭洪飞, 安茂忠, 徐莘. 镁合金微弧氧化工艺条件对陶瓷膜耐蚀性的影响[J]. 材料工程, 2006(3): 29—32, 36.
- [8] 薛方勤, 韩夏云. 镁及镁合金表面化学镀 Ni-P 合金新工艺[J]. 材料保护, 2002, 35(9): 33—34.
- [9] Ambat R, Zhou W. Electroless Nickel-plating on AZ91D Magnesium Alloy: Effect of Substrate Microstructure and Plating Parameters [J]. Surface Coating Technology, 2004, 179: 124—128.
- [10] 韩夏云, 龙晋明, 薛方勤, 等. 镁及镁合金应用与表面处理现状及发展[J]. 轻金属, 2003(2): 48—51.
- [11] 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] 李丽波, 安茂忠, 武高辉. 陶瓷表面的化学镀[J]. 电镀与环保, 2004, 24(5): 19—22.
- [13] 谷新, 王周成, 林昌健. 陶瓷表面化学镀的前处理工艺新进展[J]. 材料保护, 2003, 36(9): 1—4.
- [14] 秦开明, 刘冬梅, 顾艳红. 影响化学镀(Ni-P)镀速的部分因素[J]. 大庆石油学院学报, 2004, 28(5): 37—42.