

# AZ91HP 镁合金化学镀镍磷及镀层性能研究

张贤<sup>1</sup>, 胡建文<sup>2</sup>, 张楠<sup>1</sup>, 高群<sup>1</sup>, 李燕辉<sup>1</sup>

(1.河北科技大学, 石家庄 050018; 2.河北省净近成型重点实验室, 石家庄 050018)

**摘要:** 目的 提高 AZ91HP 镁合金的耐蚀及耐磨性, 扩大其应用范围。方法 采用  $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{Na}_3\text{PO}_4$  酸洗液+ $\text{NH}_4\text{HF}_2$  活化的无铬前处理工艺, 再直接化学镀, 获得镍磷合金镀层, 随后对镀层进行了热处理。对施镀前后基体和镀层的形貌、显微硬度和耐蚀性等进行了表征分析。结果 AZ91HP 镁合金经  $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{Na}_3\text{PO}_4$  酸洗+ $\text{NH}_4\text{HF}_2$  活化的无铬处理后施镀, 形成的细小胞状组织均匀致密, 结合力良好, 镀层结构以非晶态相为主, 耐腐蚀性比基体显著增高。经热处理后, 镀层的硬度明显增高且在 400 °C 时获得的镀层硬度最高, 但耐蚀性有所下降。结论  $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{Na}_3\text{PO}_4$  酸洗体系+ $\text{NH}_4\text{HF}_2$  活化为镁合金提供了一种环保而有效的化学镀前处理方法, 获得了以非晶态相为主的 Ni-P 镀层, 提高了基体的耐腐蚀性, 镀后热处理可进一步提高镀层的硬度。

**关键词:** AZ91HP 镁合金; 无铬前处理; 化学镀; 显微硬度; 耐腐蚀性

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)12-0073-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.12.012

## Electroless Ni-P Plating and Coating Properties of AZ91HP Magnesium Alloy

ZHANG Xian<sup>1</sup>, HU Jian-wen<sup>2</sup>, ZHANG Nan<sup>1</sup>, GAO Qun<sup>1</sup>, LI Yan-hui<sup>1</sup>

(1.Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2.Hebei Key Laboratory of Material Near-Net Forming Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve corrosion and wear resistance of AZ91HP magnesium alloy and expand its application scope.  $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{Na}_3\text{PO}_4$  pickling solution and  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  activated chromium-free pretreatment process was utilized and then electroless plating was performed to obtain Ni-P coating. Later heat treatment was done to the coating. Characterization analysis of morphology, microhardness and corrosion resistance of the substrate and coating before and after plating was performed. Small and compact cellular structures of good adhesion were formed since the AZ91HP magnesium alloy was plated after receiving chromium-free treatment of  $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{Na}_3\text{PO}_4$  pickling solution and  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  activation. The coating was mainly amorphous. The corrosion resistance was higher than that of the substrate. After heat treatment, microhardness of the coating increased significantly and was the highest at 400 °C, but the corrosion resistance decreased slightly. The system of  $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{Na}_3\text{PO}_4$  pickling and  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  activation provides an environmental-friendly and efficient pretreatment process for magnesium alloy. Ni-P alloy coating mainly in amorphous state was obtained, which has improved corrosion resistance of the substrate, and microhardness of the coating could be further improved by heat treatment.

收稿日期: 2016-04-06; 修订日期: 2016-04-16

Received: 2016-04-06; Revised: 2016-04-06

作者简介: 张贤 (1989—), 女, 硕士生, 主要开展材料化学镀等表面改性方面的研究。

**Biography:** ZHANG Xian (1989—), Female, Master graduate student, Research focus: electroless plating process and surface engineering of materials.

通讯作者: 胡建文 (1964—), 女, 博士, 教授, 从事材料热处理、表面工程及腐蚀防护等教学与研究。

**Corresponding author:** HU Jian-wen (1964—), Female, Ph.D., Professor, Research focus: heat treatment and surface engineering of materials, failure analysis, corrosion and protection, material analysis and characterization.

**KEY WORDS:** AZ91HP magnesium alloys; chromium-free pretreatment; electroless plating; microhardness; corrosion resistance

镁合金作为一种轻质结构材料,具有密度小,比强度、比刚度和比弹性模量高,降噪减振,可回收等特性,在汽车、航空航天、电子、通讯等行业得到越来越广泛的应用。其中,AZ91 镁合金以其优良的铸造工艺性和低成本等优点,成为目前使用最广泛的铸造镁合金。但由于镁合金的化学性能活泼,耐腐蚀性和耐磨性能差,从而限制了其使用<sup>[1-3]</sup>。因此,为扩大镁合金的应用范围而开展的镁合金表面改性的研究就显得尤为重要。目前,国内外普遍采用的表面防护处理手段主要包括镁合金表面的化学镀、电镀、转化膜、阳极氧化、氢化膜、有机涂层、气相沉积层等。其中化学镀是采用金属盐和还原剂在同一镀液中进行氧化还原反应,并在金属表面形成金属镀层的一种无需外加电流的自催化还原过程。化学镀 Ni-P 合金不仅能得到高硬度、高耐磨性、高耐蚀性、表面光亮的镀层,而且制备方法简单,投资成本低,防护效果好,特别是能够在形状复杂的铸件上得到厚度均匀的镀层,被广泛地应用到各个领域<sup>[4-7]</sup>。而由于镁合金在施镀过程中极易被镀液腐蚀,属于难镀基材,因此镁合金化学镀前的前处理工艺成为影响施镀效果及镀层性能的重要因素。目前,镁合金化学镀主要采用浸锌法和铬酸酸洗活化后进行化学镀两种方法。浸锌法的工艺复杂,且镀液中含有 CuCN、KCN、NaCN 等氰化物,毒性大,且后处理麻烦<sup>[8-10]</sup>。而铬酸酸洗活化后直接镀镍的方法,虽然其工艺简单,但由于引入了六价铬离子,对环境和人体造成一定的危害,所以受到了严格的限制。因此减轻对环境危害的无铬前处理工艺方法的研究成为镁合金化学镀的密切关注的一个方面<sup>[11-15]</sup>。故此,本文对 AZ91HP 镁合金采用无铬前处理工艺后实施直接化学镀,通过对获得的镀层进行微观形貌、相结构、硬度及耐蚀性等分析,探究环保、经济、有效的镁合金化学镀镍磷工艺。

## 1 实验

### 1.1 材料、前处理及化学镀工艺

试样为铸造镁合金 AZ91HP,基体的化学成分

(以质量分数计)为:Al 8.89%,Zn 0.562%,Mn 0.204%,Si 0.0443%,Fe 0.0030%,Cu 0.0034%,余量为镁。试样尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm,实验工艺流程为:机械打磨→超声波清洗干燥→碱洗→酸洗→活化→施镀→镀后热处理→镀层性能检测。

首先将试样用砂纸由粗到细逐级打磨,直到表面光亮无明显划痕为止。然后在超声波容器中用丙酮溶液清洗振荡 5~10 min 后干燥备用。化学镀前的碱洗配方及条件为:40 g/L NaOH+20 g/L Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O+20 g/L NaSiO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O+3 mL/L OP-10 的溶液,工作温度(80±5)℃,清洗时间 10 min。在前处理工艺中采用了无铬的酸洗+活化处理,配方及条件为:100 g/L Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O+30 g/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(体积分数为 85%),室温下酸洗 5 min。活化采用 200 g/L 的 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 溶液,pH 值为 2.1~2.4,室温下浸泡 5~10 min。在碱洗、酸洗、活化及后续的化学镀各工序间,需用去离子水快速清洗,避免将前一道工序中的溶液代入后续处理液中导致污染。

化学镀 Ni-P 的镀液配方为:20 g/L Ni-SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O,20 g/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,5 g/L C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O,20 g/L NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>,40 mL/L NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O(体积分数为 25%),1 mg/L CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>。工艺参数为:pH 值 4.0~5.5,施镀温度 80~85℃,时间 90 min,施镀过程中需用氨水调节 pH 值,使其保持在一定范围内。

化学镀结束后用去离子水清洗吹干,然后进行镀层性能测试。此外对化学镀后的试样采用 SRJX-4-13 型箱式电阻炉进行镀后热处理,处理温度分别为 200、300、400、500℃,保温时间 40 min,之后取出空冷,再进行镀层形貌及性能测试分析。

### 1.2 镀层性能测试与表征

采用 Axiovert 蔡司金相显微镜分别观察镁合金试样经酸洗处理、活化处理及化学镀后的表面微观形貌,采用日立 S-4800 扫描电镜观察镀层的微观形貌。镀层硬度使用 TMVS-1 维氏硬度计检测,加载载荷为 100 g,加载时间为 10 s,每个试样表面测试不少于 5 个点,然后取其平均值。

用 D/MAX-2500X 射线衍射仪对镀层进行相的组成分析。镀层与基体的结合力采用热震试验测

试。热震试验是把镀件加热到 150 °C 并恒温 30 min, 然后迅速将其投入冷水中, 如此重复数次, 观察镀层是否起皮或剥落。

镀层的耐蚀性评价采用 PS-268A 电化学测量仪, 测定试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。电化学测试采用三电极体系, 试样为工作电极, 测试面积为 1 cm<sup>2</sup>, 饱和甘汞电极为参比电极, 石墨为辅助电极, 扫描速度为 1 mV/s。

## 2 结果与分析

### 2.1 镁合金表面及镀层的微观形貌

在镁合金无铬前处理的研究中<sup>[12]</sup>已表明: 相比其他酸洗体系, 采用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 酸洗液对基体的腐蚀程度影响较弱, 在酸洗工艺浸蚀过程中, 表面有小气泡冒出, 处理后的表面有光泽、没有蚀斑, 表面平整度较好, 酸洗后表面形貌如图 1 所示。可看出试样表面仅部分晶界被腐蚀, 基体中富含镁的  $\alpha$  相 (Mg<sub>4</sub>Al) 和网状分布的富含铝的  $\beta$  相 (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>Zn), 没有显现连续的网状分界, 即在去除镁合金试样表面氧化膜的同时对基体的腐蚀较轻。经 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 活化后, 其表面形貌发生了明显的改变, 表面上形成了一层 MgF<sub>2</sub> 膜覆盖其上 (如图 2 所示)。通过酸洗+活化处理来去除原来镁合金表面的氧化膜或钝化膜, 使基体露出新鲜洁净的表面, 同时在表面上又生成了一层对基体具有暂时保护作用的 MgF<sub>2</sub> 膜, 这层 MgF<sub>2</sub> 膜不但可以增加镍磷沉积的活性中心, 还能使基体表面的电位趋于一致, 为后续的化学镀镍提供良好的沉积条件。

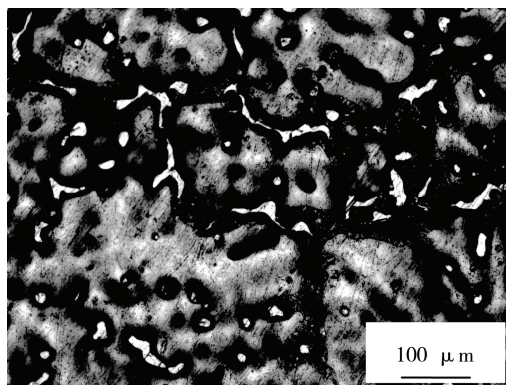


图 1 试样酸洗后的表面形貌 (OP)

Fig.1 Surface morphologies of AZ91HP samples after pickling process

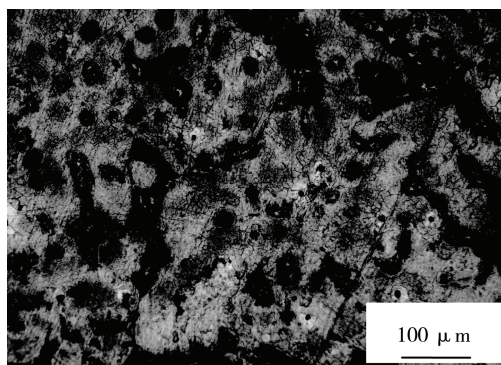


图 2 试样活化后的表面形貌 (OP)

Fig.2 Surface morphologies of samples after pickling process and activating process

经活化后直接在酸性镀液中施镀, 获得的镀层微观形貌图 3 所示。金相显微镜观察为细小的胞状体, 呈一定方向性排列, 胞状物密集且排列较规整, 覆盖也较均匀, 且镀层有一定的光亮。扫描电镜更清晰地显示其胞状组织, 如图 4 所示。胞状物的大小较均匀, 胞的直径在 20~40 μm 左右, 为一层层堆积排列生长。镀层的致密性较好, 未发现空洞或裂纹, 且镀层经 400 °C 热处理后, 胞状体的形貌及大小未发生明显变化, 排列致密, 也未见裂纹出现, 图 5 所示。

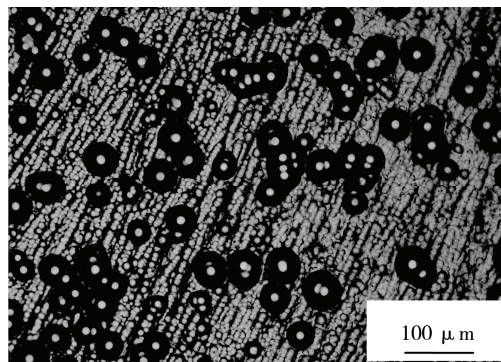


图 3 AZ91HP 表面镀层的金相照片 (OP)

Fig.3 Surface morphologies of electroless plating on AZ91HP alloy

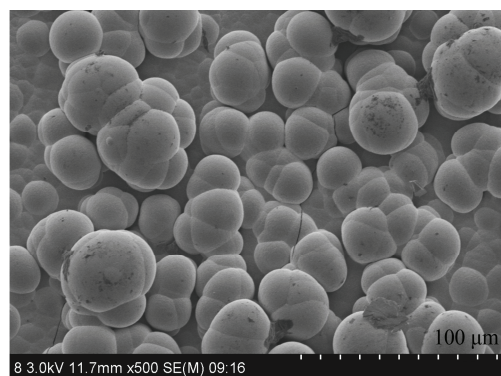


图 4 镀层的表面微观形貌

Fig.4 Surface morphologies of electroless plating on AZ91HP alloy



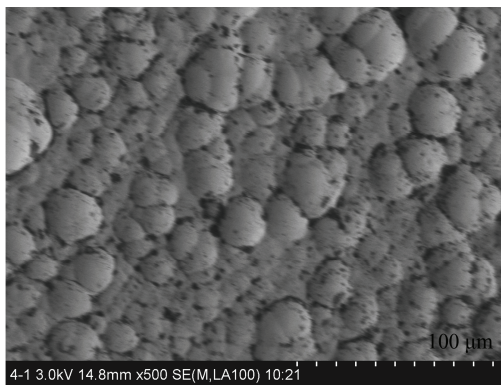


图5 400 °C热处理后镀层表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of electroless plating on AZ91HP after heat treatment at 400 °C

## 2.2 镀层性能分析

图6为经不同温度热处理后的镀层硬度。由图6可见,未经热处理的镀层原始硬度为648.2HV<sub>0.1</sub>,随热处理温度的升高,镀层的硬度明显升高,在400 °C热处理后,镀层的硬度达到最大,为814.4HV<sub>0.1</sub>,温度再升高,硬度开始降低。这是由于未经热处理的原始镀层主要为Ni-P合金的非晶态组成,200 °C热处理后的镀层组成仍以非晶态为主,故硬度与镀态的硬度变化不大,加热至300~400 °C时,镀层开始发生显著的晶化过程,出现Ni<sub>3</sub>P晶体相,使镀层的硬度显著升高。温度继续升高,Ni<sub>3</sub>P晶体相析出已完成,且Ni<sub>3</sub>P晶粒尺寸逐渐长大,导致镀层整体硬度下降。因此镀层硬度的增大和减小与Ni<sub>3</sub>P晶体相的形成及其晶粒尺寸有关。

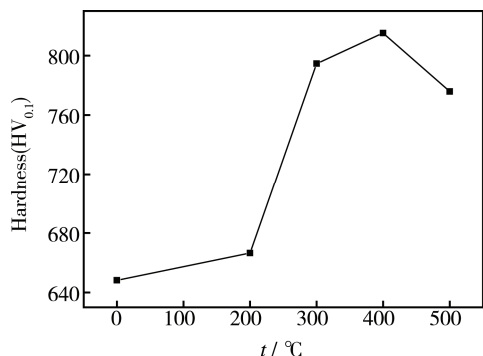


图6 不同热处理状态下的镀层硬度

Fig.6 Hardness of electroless plating on AZ91HP after heat treatment at different temperature

镀层的XRD分析(图7)证实了镀层热处理前后组成相的变化。未热处理前的镀层表现出以非晶态为主的衍射峰特征,即仅在衍射角较宽的范围内(40°~55°)有一宽化的漫散峰,表明镀层的非

晶态特征占主导地位。同时,在图中的45°角附近叠加了一个很强的锐峰,经分析,该锐峰与纯镍晶相的峰位一致,这可能是沉积层中存在纳米镍晶相产生的衍射峰所致。文献[13]在Ni-W-P的合金化学镀的研究中也发现类似的衍射峰特征,表明镀层为非晶态相和少量纳米镍晶相的混合结构。镀层经400 °C热处理后,衍射峰出现一定的变化,出现了一些强度较小的小峰,经分析为新晶相——Ni<sub>3</sub>P相。由于原来的非晶态相向新晶化相转变,使原来较强的镍晶相峰的强度大大降低(图7所示)。

试样通过12次热震实验后镀层脱落,表明经前处理后再进行化学镀所获得的镀层表现出与基体良好的结合力。采用此无铬前处理工艺不仅可去除酸洗后的挂灰和在空气中形成的氧化膜,而且在基体表面上形成的致密的MgF<sub>2</sub>膜,不但能够保护镁基体免受酸性化学镀液的强烈腐蚀,也阻止了基体在化学镀镍过程中过多的溶解和置换沉积,因此增强了镁基体与镍磷合金镀层的结合力。

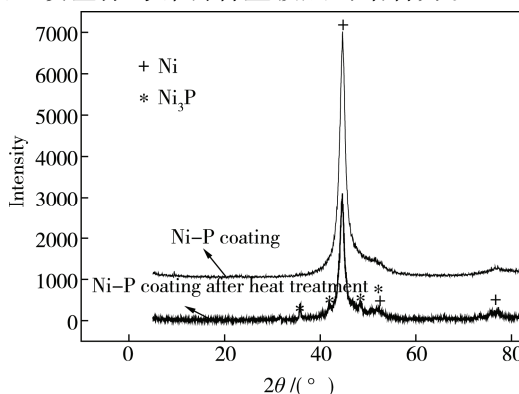


图7 热处理前后镀层的XRD图

Fig.7 X-ray diffraction profiles of coatings before and after heat treatment

## 2.3 耐腐蚀性测试

镁合金裸材、化学镀镍磷试样及镀后经400 °C处理的三种试样的极化曲线如图8所示。由图8可见,AZ91试样酸性化学镀获得的Ni-P镀层的自腐蚀电位(-449 mV)比裸材的(-1478 mV)提高了1 V以上,自腐蚀电流也比裸材的显著降低(0.090 16 mA/cm<sup>2</sup>)。说明酸性化学镀获得的镍磷镀层使基体的耐蚀性得到了显著提高,获得的Ni-P合金镀层对基体镁合金有较好的保护作用。镍磷合金镀层作为阴极性防护层,因此获得镀层的良好致密性及基体与界面的良好结合强度是提高其耐蚀性的重要因素。经热处理后,镀层的自腐蚀电位有一定的



下降,降低到-719 mV,自腐蚀电流也有所增大,这是由于原来镀层中的非晶相向晶态相转变,晶态 $\text{Ni}_3\text{P}$ 相的出现导致镀层的耐腐蚀性下降。

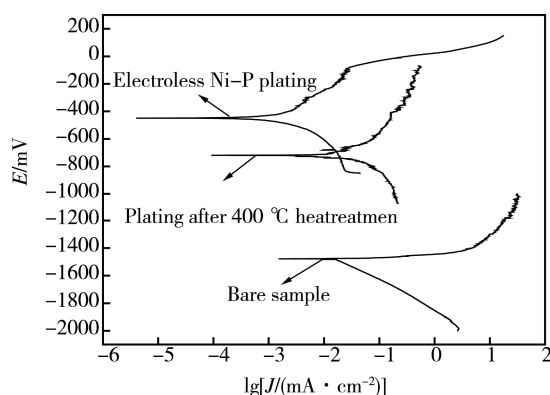


图8 不同状态试样在3.5%NaCl溶液中的极化曲线  
Fig.8 Polarization curves of different samples in 3.5wt% NaCl solution

### 3 结语

AZ91HP 镁合金经无铬体系的 $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{Na}_3\text{PO}_4$ 酸洗和 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 溶液活化后,在酸性化学镀液直接施镀获得的Ni-P合金镀层致密且胞状组织均匀细小,表现出与基体良好的结合力。同时获得的镀层具有较高的硬度,耐蚀性较基体也显著提高。经400℃热处理后,镀层的显微硬度达到最高,为814.4HV<sub>0.1</sub>,这与其晶化相 $\text{Ni}_3\text{P}$ 的形成有关,但耐蚀性较未经热处理的镀层略有下降。

#### 参考文献:

- [1] 高福麒,高斌,高翔. 镁合金及其表面电镀技术[J]. 表面技术, 2004, 30(1): 8—10.  
GAO Fu-qi, GAO Bin, GAO Xiang. Electroplating Technology for Surface of Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2004, 30(1): 8—10.
- [2] 吴振宁,李培杰. 镁合金腐蚀问题研究现状[J]. 铸造, 2001, 50(10): 583—586.  
WU Zhen-ning, LI Pei-jie. Present State of Research on Corrosion of Magnesium Alloys[J]. Foundry, 2001, 50(10): 583—586.
- [3] 胡波年,谢治辉,余刚,等. 镁合金直接化学镀镍存在的问题与发展趋势[J]. 材料保护, 2010, 43(4): 19—24.  
HU Bo-nian, XIE Zhi-hui, YU Gang, et al. Problems and Development Trend in Direct Electroless Nickel Plating of Magnesium Alloys[J]. Materials Protection, 2010, 43(4): 19—24.
- [4] CELIS J P, ROOS J R, BUELENS C, et al. Electrochemical Investigation of the Codeposition of SiC and SiO<sub>2</sub> Particles with Nickel[J]. Journal of Applied of Electrochemistry, 2000, 30(4): 429—437.
- [5] 黄新民,邓宗钢. 化学复合镀工艺研究[J]. 表面技术, 1996, 25(4): 9—10.  
HUANG Xin-min, DENG Zong-gang. Study on Electroless Composite Plating[J]. Surface Technology, 1996, 25(4): 9—10.
- [6] 姚素薇,姚颖悟,张卫国. 化学镀(Ni-P)-WC 纳米微粒复合镀层的研究[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(3): 1—4.  
YAO Su-wei, YAO Ying-wu, ZHANG Wei-guo. Study on (Ni-P)-WC Nanoparticles Electroless Composite Coatings [J]. Plating and Finishing, 2008, 30(3): 1—4.
- [7] 李瑛,余刚,刘跃龙,等. 镁合金的表面处理及其发展趋势[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 1—5.  
LI Ying, YU Gang, LIU Yue-long, et al. Surface Treatment and Development of Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2003, 32(2): 1—5.
- [8] 邵颖,李广宇,邵忠财,等. 镁合金化学镀镍基合金的工艺研究进展[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(8): 15—17  
SHAO Ying, LI Guang-yu, SHAO Zhong-cai, et al. Research Progress of Electroless Nickel Base Alloy Plating on Magnesium Alloy[J]. Plating and Finishing, 2011, 33(8): 15—17.
- [9] HIROYUKI U. An Investigation of the Structure and Corrosion Resistance of a Permanganate Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloys[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 2000, 50(3): 109—115.
- [10] 刘伟,赵晓洋. 镁合金直接化学镀镍的工艺研究[J]. 中国西部科技, 2011, 10 (27): 45—46.  
LIU Wei, ZHAO Xiao-yang. Direct Electroless Nickel Plating of Magnesium Alloys Technology Research[J]. Science and Technology of West China, 2011, 10(27): 45—46.
- [11] 郭长春,成旦红,李科军,等. 镁合金直接化学镀 Ni-P 合金工艺[J]. 电镀与精饰, 2007, 29(4): 23—26.  
GUO Chang-chun, CHENG Dan-hong, LI Ke-jun, et al. Direct Electroless Ni-P Plating Process on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Plating and Finishing, 2007, 29(4): 23—26.
- [12] HU Jian-wen, MA Jing, ZHANG Xian. Pretreatment Process of Electroless Ni-P Plating on Magnesium Alloys[C]//The 2nd International Conference on Energy and the Future of Heat Treatment and Surface Engineering. Beijing: [l.s.], 2014.
- [13] PALANIAPPA M, SESHADRI S K. Structural and Phase Transformation Behavior of Electroless Ni-P and Ni-W-P Deposits[J]. Materials Science and Engineering, 2007, 460(14): 638—644.
- [14] LEI Xi-ping, YU Gang. A Study of Chromium-Free Pickling Process before Electroless Ni-P Plating on Magnesium Alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(16): 4058—4063.
- [15] AMBAT R, ZHOU W. Electroless Nickel-Plating on AZ91D Magnesium Alloy: Effect of Substrate Microstructure and Plating Parameters[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 179 (2/3): 124—134.