

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.01.003

# AZ91D 镁合金表面无铬无氟前处理工艺研究

宿 辉<sup>1</sup>, 栾柏瑞<sup>2</sup>

(1. 黑龙江工程学院材料与化学工程学院 黑龙江 哈尔滨 150050; 2. 哈尔滨师范大学附属中学 黑龙江 哈尔滨 150080)

**摘要:** 为环境友好、低成本地提高镁合金耐蚀性能, 本文以 AZ91D 为基体, 研究了一种基于镁合金表面直接化学镀镍的无铬、无氟前处理工艺。结果表明, 以 100 mL/L  $H_3PO_4$ 、10 g/L  $Na_2MoO_4$  为酸洗液, 20 g/L NaOH、20 g/L  $Na_2MoO_4$  为活化液进行处理后, 在镁合金表面得到平整、均匀、致密的 Ni-P 合金镀层; 镀层的 XRD 谱图中, Mg 的衍射峰消失,  $2\theta = 45^\circ$  附近出现一个宽化馒头峰, 镀层呈现非晶态结构; 镀层的耐蚀性明显提高。

**关键词:** 化学镀镍; AZ91D; 无铬; 无氟; 耐蚀性

**中图分类号:** TQ153.12 **文献标识码:** A

## Study on Chromium-Free and Fluorine-Free Pretreatment Process of AZ91D Magnesium Alloy

XU Hui<sup>1</sup>, LUAN Bairui<sup>2</sup>

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, China; 2. The High School Affiliated to Harbin Normal University, Harbin 150080, China)

**Abstract:** In this paper, a chromium-free and fluorine-free pretreatment process for direct electroless nickel plating on the surface of AZ91D was studied in order to improve the corrosion resistance of magnesium alloys for environmental friendly and low cost purposes. Results show that a smooth, uniform and compact Ni-P alloy coating can be obtained by electroless nickel plating on magnesium alloy surface with the following pretreatment process 100 mL/L  $H_3PO_4$ , 10 g/L  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  as pickling solution, 20 g/L NaOH, 20 g/L  $Na_2MoO_4$  as activating solution. In the XRD spectrum, the diffraction peak of Mg is disappeared and a broad peak is appeared near  $2\theta = 45^\circ$ , which show that the structure of the plating is amorphous. The corrosion resistance of the plating are improved obviously.

**Keywords:** electroless plating nickel; AZ91D; chromium-free; fluorine-free; corrosion resistance

镁是最轻的工业常用金属材料, 其密度仅为  $1.74 \text{ g/cm}^3$ , 约为铝的 2/3, 铁的 1/4, 同时具有导热性、导电性好、比强度高优点, 被誉为“21 世纪的绿色工程材料”<sup>[1-2]</sup>。但镁的标准电极电势是金属结构材料中最低的, 且其氧化膜疏松多孔, 不能阻止

镁基体的进一步腐蚀。此外, 镁易和合金中的其他金属、杂质等形成腐蚀电池, 引起电偶腐蚀等, 这些都严重制约了镁及镁合金的广泛应用<sup>[3-4]</sup>。表面处理可以提高镁合金的性能, 化学镀是材料表面改性的理想技术之一, 可通过镀覆不同的镍基合金赋予

收稿日期: 2018-10-15

修回日期: 2018-11-12

基金项目: 哈尔滨市应用技术与开发项目(2016RAXXJ043)

材料各种新的功能,且对镀件形状没有限制、加工成本相对较低等,发展较快<sup>[5-6]</sup>。

镁合金性质非常活泼,属于难镀金属,故化学镀镍前处理显得尤为重要,但前处理工艺主要使用高浓度的铬酐、氢氰酸、氢氟酸等含铬、含氰、含氟试剂及预镀、浸锌、中间过渡层等方法,铬酐、氰化物、氢氟酸等试剂对人体和环境危害严重,急需替代改进,预镀、浸锌、中间过渡层等方法步骤较多<sup>[7-8]</sup>,提高了成本。故采用环境友好、低成本工艺,在镁合金表面制备性能优良的化学镀层受到关注<sup>[9-10]</sup>。本文以此为目的,以常用镁合金AZ91D为基体,研究了一种无铬、无氟,镀层均匀、致密的直接化学镀工艺,并表征了施镀前后镁合金基体形貌、成分及耐蚀性的变化等。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

以AZ91D镁合金为基体,其尺寸:10 mm×5 mm×15 mm,成分如下:Al 8.9~9.1wt%,Zn 0.6 wt%,Mn 0.2wt%,Mg余量。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 镁合金前处理

此过程包括:试样机械打磨→碱洗→超声波辅助无铬酸洗→活化→待用。试样用600~1000#金相砂纸进行磨光,再碱洗(氢氧化钠60 g/L、磷酸三钠15 g/L、碱洗温度60℃,时间15~20 min)。酸洗可除去镁合金表面的金属杂质及氧化膜,粗化基体,加强镀层和基体的机械咬合。根据前期试验和文献分析,本文选用三种无铬酸洗配方进行对比实验,配方及操作条件如表1所示。

活化可进一步除去基体表面的氧化物,并形成保护膜,避免基体过腐蚀。本文优选两种活化方案进行对比实验,其工艺条件见表2。

#### 1.2.2 施镀过程

本文以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为主盐, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为还原剂,根据实验积累,镀液组成为:20~30 g/L  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、20~30 g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、10~20 g/L  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、8~15 g/L  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 等,分别用蒸馏水溶解,不断搅拌下加入,用氨水调节pH=6~7。将前处理后镁合金在镀液中施镀,70~80℃施镀1~2 h。

表1 酸洗液的配方及操作条件

配方	工艺配方	操作条件
1	$\text{HNO}_3$ 20 g/L, $\text{H}_3\text{PO}_4$ 200 mL/L	室温, 30~60 s
2	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 10 g/L, $\text{H}_3\text{PO}_4$ 100 mL/L	30~40℃, 30~60 s
3	$\text{H}_3\text{PO}_4$ 150 mL/L	室温, 1~2 min

表2 活化液的配方及操作条件

配方	工艺配方	操作条件
A	$\text{HF}$ (40%) 380 mL/L	室温, 时间3~5 min
B	$\text{NaOH}$ 20 g/L, $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 20 g/L	室温, 时间3~5 min

### 1.3 镀层表征

采用日立SU 8010型扫描电子显微镜观察镀层形貌;帕纳科X'Pert PRO X-射线衍射仪测试镀层的物相(管电压为40 kV,管电流为30 mA,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描方式为步进扫描,扫描步宽为 $0.03^\circ$ ,采样时间1 s);镀层厚度采用金相显微镜或扫描电子显微镜测量镀层截面获得;按照GB/T 5270—1985测试镀层结合力<sup>[5]</sup>;采用NaCl-乙醇溶液测定镀层的孔隙率;将浸有10 g/L NaCl、106 g/L乙醇、0.1 g/L酚酞混合溶液,面积为 $1 \text{ cm}^2$ 的滤纸,

贴在试样表面约10 min,观察滤纸变红的百分率,试样棱角处的腐蚀点不计算在内,为保证重现性,实验次数不少于3次;采用10%盐酸溶液,室温下浸泡试样,以从浸入到第一个气泡冒出的时间为衡量耐蚀性的指标<sup>[11]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前处理工艺

#### 2.1.1 酸洗

酸洗可以除去镁合金表面的氧化物等杂质,本

文采用重量损失法测定镁合金在酸洗过程中的清洗程度,其失重曲线如图1所示,横坐标为酸洗时间,纵坐标为镁合金试样的重量损失。从图1可以看出,镁合金在三种不同酸洗液中的失重程度相差较大,其中配方1重量损失最为严重,配方3腐蚀较轻微。

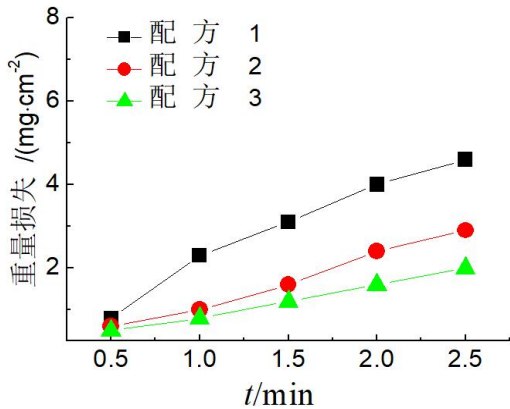


图1 三种酸洗方案的重量损失曲线

### 2.1.2 活化

将三种酸洗方案(表1)和两种活化方案(表2)组合和配比后进行实验。试样经前处理后再化学镀镍1~2 h,对所制备的镀层进行分析比较、评定,实验结果见表3和图2。

表3 酸洗、活化前处理对施层质量的影响

序号	配方组合	预镀镍结合力测试	预镀镍颜色及表面状况
1	1+A	有脱落	灰色,能镀上镀层,但有开裂
2	1+B	有脱落	灰色,部分区域未见镀层
3	2+A	无脱落	银灰色,镀层较平整,但不均匀
4	2+B	无脱落	银灰色,镀层均匀、平整
5	3+A	无脱落	灰色,镀层交平整
6	3+B	有部分脱落	深灰色,能镀上镀层

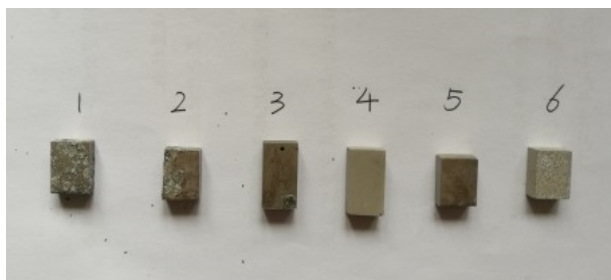
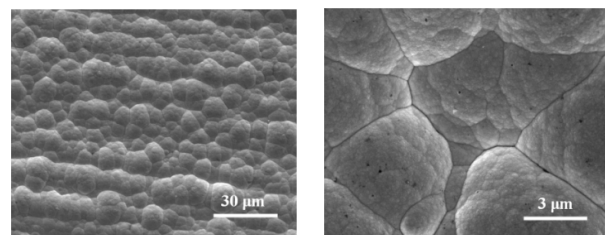


图2 不同前处理工艺镀层的外貌照片

由表3可见,6种前处理工艺所得镀层质量各有不同,其中方案4试样表面呈银灰色,镀层均匀、结合力好。结合图2所示的不同前处理工艺镀层的外貌照片可见,方案4所得镀层表面有金属光泽且均匀、平整。综合分析实验结果,选择方案4的酸洗和活化工艺为最适宜工艺,即:酸洗工艺为 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  10 g/L,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  100 mL/L, 30~40 °C、30~60 s;活化工艺为NaOH 20 g/L、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  20 g/L,室温下3~5 min。

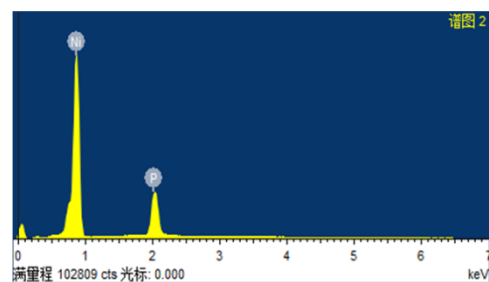
### 2.2 化学镀层形貌与组织

将采用方案4前处理后的镁合金试样化学镀镍,通过SEM、EDS分别表征镀层的表面形貌及成分,结果如图3所示。图3(a)、(b)分别为不同放大倍数下的镀层形貌,可以看出化学镀镍后镁合金表面覆盖了一层平整、致密的镀层,镀层由细小均匀、致密的胞状组织组成,与基体结合良好,均匀覆盖了镁合金基体表面。图3(c)是镀层的EDS谱图,谱图结果表明镀层中Ni的重量百分比为86.31%。



(a) 化学镀镍后(×400)

(b) 化学镀镍后(×4000)

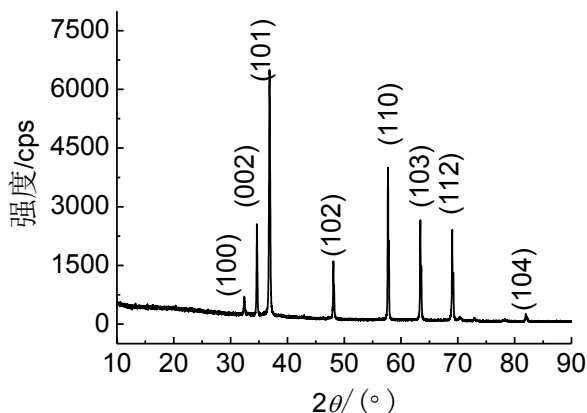


(c) EDS谱图

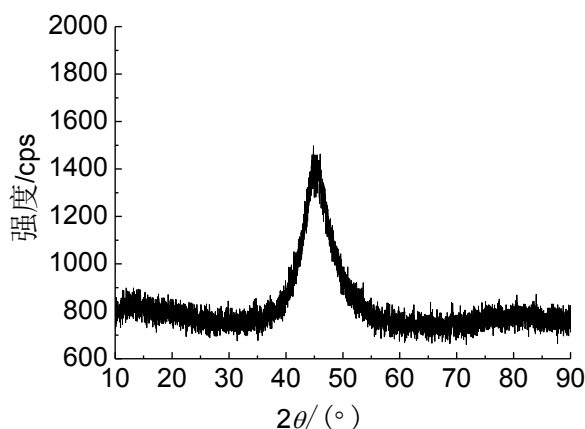
图3 镁合金基体化学镀镍后的微观形貌及成分

为确定镀层的组织结构,对镀层进行XRD测试,结果如图4所示。图4(a)为AZ91D镁合金基体XRD衍射谱,可见强度较大的Mg特征衍射峰(PDF#35-0821);图4(b)为AZ91D镁合金化学镀后的XRD谱,Mg特征衍射峰消失,出现一中心位于 $2\theta$

$\approx 45^\circ$ 附近的宽化峰包,呈现非晶态结构,与理论上非晶态Ni-P合金在 $2\theta = 45^\circ$ 左右出现的衍射峰一致(PDF#45-1027),表明得到了完整的非晶态镍磷合金镀层。



(a) 化学镀镍前



(b) 化学镀镍后

图4 镁合金基体化学镀镍前、后的XRD图谱

### 2.3 镀层的耐蚀性

采用NaCl-乙醇溶液测定最佳工艺条件下镀层的孔隙率,结果如图5所示。由图5可见,当Ni-P镀层厚度很薄时,孔隙率较大,随着镀层的增厚,孔隙率渐渐下降;当Ni-P厚度达到约 $18\ \mu\text{m}$ 时,镀层的孔隙率近似为零。可见,此条件下所制镀层致密、均匀,对AZ91D镁合金有良好的保护作用。

图6为化学镀镍后镁合金试样在10%盐酸中的耐蚀性曲线,以从浸入到第一个气泡冒出的时间为衡量耐蚀性的指标。通过测试发现,当厚度超过

$18\ \mu\text{m}$ 后,镀层在10%盐酸中耐腐蚀能力明显增强,当厚度达到 $22\ \mu\text{m}$ 后,耐蚀时间可达到220 min。

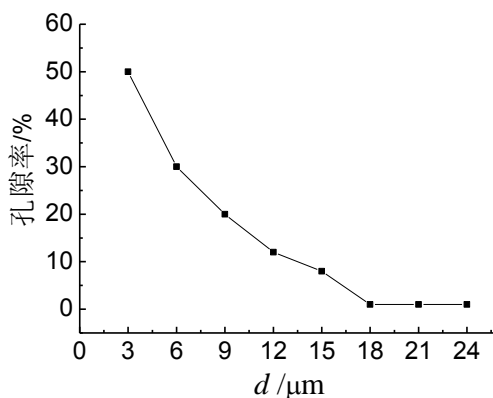


图5 镁合金镀层孔隙率测试曲线

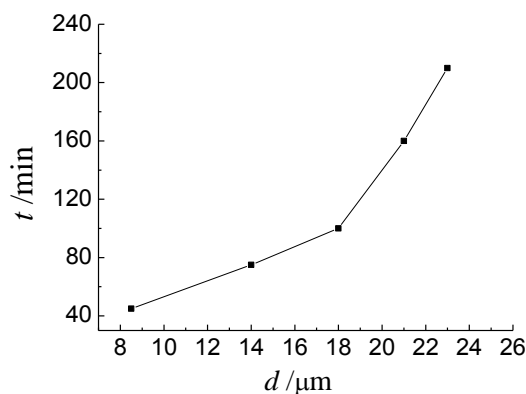


图6 镁合金表面镍磷镀层的耐蚀性曲线

## 3 结论

本文通过对6种方案的实验结果比较、分析,确定了最适宜的无铬酸洗、无氟活化前处理工艺,并在镁合金表面成功制备出了Ni-P化学镀层,得到如下结论:

(1)确定了最佳的前处理工艺:酸洗溶液为 $10\ \text{g/L Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $100\ \text{mL/L H}_3\text{PO}_4$ ;活化溶液为 $20\ \text{g/L NaOH}$ ,  $20\ \text{g/L Na}_2\text{MoO}_4$ 。

(2)化学镀镍后AZ91D表面出现细小的胞状组织,镀层致密、均匀,Ni的重量百分比达86.31%;XRD谱表明在 $2\theta = 45^\circ$ 附近出现宽化峰,镀层呈现非晶态结构。

(3)随着镀层的增厚,孔隙率渐渐下降;当镀层厚度达到约 $18\ \mu\text{m}$ 时,孔隙率近似为零。

(4)镀层的耐蚀性较基体明显提高,当镀层厚

度超过 22  $\mu\text{m}$ , 耐蚀时间可达到 220 min。

### 参考文献

- [1] Liu L, Schleinger M. Corrosion of magnesium and its alloys[J]. Corrosion Science, 2009, 51(8): 1733-1737.
- [2] Li W, Kang Z X. Fabrication of corrosion resistant super-hydrophobic surface with self-cleaning property on magnesium alloy and its mechanical stability[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 253(9): 205-213.
- [3] Song G, Atrens A. Recent insights into the mechanism of magnesium corrosion and research suggestions [J]. Advanced Engineering Materials, 2007, 44(9): 177-183.
- [4] Zhao L C, Cui C X, Wang X, et al. Corrosion resistance and calcium-phosphorus precipitation of micro-arc oxidized magnesium for biomedical applications [J]. Applied Surface Science, 2015, 330(4): 431-438.
- [5] 陈婷婷, 亢淑梅, 赵超山, 等. AZ91D 镁合金化学沉积 Ni-P 合金镀层工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(4): 5-8.
- [6] 宿辉, 张春波, 王作凯, 等. 镁合金表面化学镀镍前处理工艺的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(9): 87-94.
- [7] Xie Z H, Yu G, Li T J, et al. Dynamic behavior of electroless nickel plating reaction on magnesium alloys [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2012, 9(1): 107-114.
- [8] Wang Z C, Jia F, Yu L, et al. Direct electroless nickel-boron plating on AZ91D magnesium alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(17): 3676-3681.
- [9] Lei X P, Yu G, Gao X L, et al. A study of chromium-free pickling process before electroless Ni-P plating on magnesium alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(16): 4058-4061.
- [10] Sudagar J, Lian J S, Sha W. Electroless nickel alloy composite and nano coatings: A critical review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 571(5): 183-204.
- [11] Zhang W X, Jiang Z H, Li G Y, et al. Electroless Ni-Sn-P coating on AZ91D magnesium alloy and its corrosion resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(12): 2570-2576.