

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.12.001

沉积时间对镁合金化学镀镍的影响

贾启华, 许晓娟*

(北京交通大学海滨学院化学工程系, 河北 沧州 061100)

摘要: 为了优化镁合金直接化学镀镍工艺, 把沉积时间作为变量参数, 采用 SEM, XRD 和 NSS 等方法对不同沉积时间下获得的镍磷镀层进行了检测, 并分析了沉积时间对沉积速率、沉积过程、相结构、硬度、耐蚀性等方面的影响规律。结果表明: 施镀时间为 40 min 时, 所获得的 Ni-P 镀层的综合性能最佳。镀层由非晶态和少量微晶组成, 具有优良的耐蚀性和较高的硬度。

关键词: 镁合金; 化学镀; 沉积时间; 耐蚀性; 硬度

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

Effect of Deposition Time on Direct Electroless Plating of Magnesium Alloys

JIA Qihua, XU Xiaojuan*

(Department of Chemical Engineering, Beijing Jiaotong University Haibin College, Cangzhou 061100, China)

Abstract: In order to optimize the process of direct electroless nickel plating on magnesium alloys, the deposition time was studied as a variable parameter. The Ni-P coatings obtained at different deposition time were detected by SEM, XRD and NSS. The influence of deposition time on deposition rate, deposition process, phase structure, hardness and corrosion resistance were analyzed. The results showed that the comprehensive properties of the Ni-P coatings were the best when the plating time was 40 minutes. The coating composed of amorphous and a small amount of microcrystalline structure, has excellent corrosion resistance and high hardness.

Keywords: magnesium alloys; electroless plating; deposition time; corrosion resistance; hardness

镁合金的密度仅为 1.8 g/cm³ 左右, 同时具有切削加工性良好, 易于压铸成型、回收等优良特性, 被广泛应用于航空航天、汽车、家用电器等行业中, 以达到轻量化的目的^[1-2]。但是镁合金化学性质活泼, 容易氧化, 因此需要采取适当的措施对镁合金进行保护, 以加强镁合金在环境中的适应性。化学镀镍

磷是一种可以同时获得优异的耐蚀性、机械性能和电磁学性能的表面处理技术, 并由于优良的均镀性适用于结构复杂的零部件^[3-6], 因此受到学者专家的广泛研究。金永中^[7]、王磊^[8]和冒国兵^[9]分别研究了温度、碱活化和 pH 值对化学镀 Ni-P 镀层的影响, 唐作琴^[10]探讨了热处理与高磷化学镀镍层内应

收稿日期: 2019-05-20

修回日期: 2019-06-20

通信作者: 许晓娟, email: 050513110@163.com

基金项目: 河北省重点研发计划项目(18273622); 沧州市重点研发计划指导项目(172303003)

力和结合力的相关性。而关于沉积时间的研究鲜为报道。本文采用了新型环保的无铬前处理工艺^[1],通过实验和理论研究,揭示镀层的成长过程及镀层性能随沉积时间的变化规律,为镁合金直接化学镀镍磷工艺的优化提供参考。

1 实验

1.1 材料

采用规格为10 mm×10 mm×5 mm的AZ91D镁合金作为化学镀基材。

1.2 实验方法

镁合金在进行化学镀前需要经过预处理,具体工艺步骤及条件如表1所示,各步骤之前用去离子水清洗试样。

表1 直接化学镀工艺步骤及条件

操作步骤	试剂成分	条件
打磨试样	—	400#,800#,1200# 金相砂纸
超声波清洗	丙酮	室温,15 min
碱洗除油	60 g/L NaOH 20 g/L Na ₂ PO ₃	70 °C,8~10 min
酸洗侵蚀	20 mL/L HNO ₃ 25 mL/L H ₃ PO ₄	室温,60~80 s
活化	60 g/L NH ₄ HF 20 mL/L H ₃ PO ₄	室温,3~5 min
化学镀	20 g/L NiSO ₄ ·6H ₂ O 20 g/L NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O 5 g/L C ₃ H ₆ O ₃ 15 g/L NH ₄ HF 1 g/L 稳定剂	pH 6.0~6.5 80~85 °C 5~60 min

1.3 镀层性能测试

1.3.1 沉积速率

通过增重法计算镀层的沉积速率:

$$v = \frac{m_2 - m_1}{s \rho t} \times 10^4$$

式中: v 为沉积速率,即镀速, $\mu\text{m}/\text{h}$; m_2 和 m_1 分别为化学镀前后样品的质量,g; s 为样品表面积, cm^2 ; t 为沉积时间,h; ρ 为镀层密度,一般取 $7.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

1.3.2 其他性能

通过扫描电子显微镜(SEM)获得镀层表面的

微观形貌;通过X射线衍射仪(XRD)检测获得镀层成分及物相组成的信息;利用显微硬度计参照GB/T4340.1-2009《金属材料 维氏硬度试验》对镀层的硬度进行测量,加载载荷为0.05~0.1 kg、加载时间为10~15 s,每个样品取五个点以上进行测量,取平均值;利用中性盐水喷雾试验(NSS),参照GBT10125-1997《人造气氛腐蚀试验》检测其耐腐蚀性能。

2 结果及讨论

2.1 对沉积速率的影响

图1为沉积时间 t 和镀层厚度 h 与沉积速率 v 之间的关系,可见,化学镀反应初始镀速较快,前10 min的沉积速率在 $38 \mu\text{m}/\text{h}$ 以上,经分析,反应前期镀液中镍盐和还原剂的浓度较高,与经过活化的镁合金表面接触后,反应剧烈,沉积速率较快。随着沉积时间的延长,镀速呈不断减小的趋势,施镀30 min时,镀层达到 $20.4 \mu\text{m}$,此后镀速快速下降,这是因为镀液中被氧化生成的亚磷酸盐浓度足够高时,和溶液中的 Ni^{2+} 生成亚磷酸镍沉淀,导致镀液稳定性下降,施镀50 min时沉积速率仅为 $12 \mu\text{m}/\text{h}$,造成镀层厚度增长缓慢,施镀60 min后镀液中出现肉眼可见的黑色杂质,表明镀液已经发生分解,因此通过延长施镀时间改变镀层质量已没有意义。

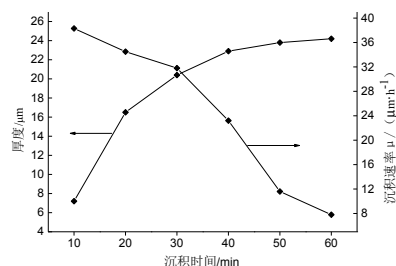


图1 沉积时间和镀层厚度与沉积速率之间的关系

2.2 对镀层形貌的影响

图2为不同沉积时间下镀层的表面形貌。施镀5 min时,金属镍已经以胞状物的形态在镁合金基体表面沉积,同时可见大面积未被镀覆完全的镁合金基体,可以看出,这些胞状物并不是独立存在的个体,经过预处理的镁合金表面有大量活性中心,胞状组织的形成是先从一个形核中心开始,向

周围蔓延生长,不同胞状物之间相互融合。20 min时,胞状物基本将镁合金基体表面覆盖,但是由于镀层较薄,表面凹凸不平,仍然存在少量孔隙。40 min时,随着镀层厚度和胞状物数量的增加,胞状物之间通过互相挤压,使得镀层表面致密、平整,胞状物之间存在明显的分界线,无孔隙等缺陷的存在。60 min时,镀层表面中的胞状组织开始变得粗大,镀层不均匀性和粗糙度增大。

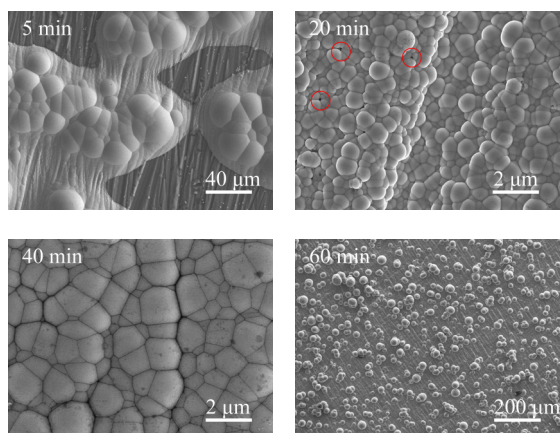


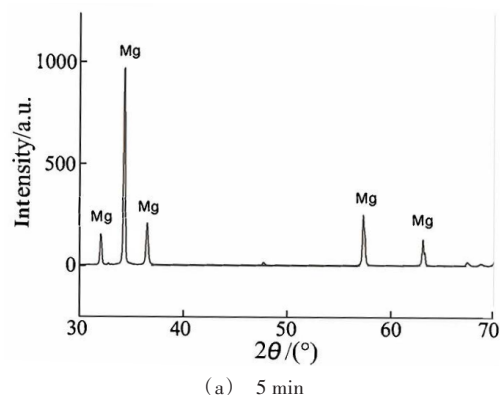
图2 不同沉积时间下镀层的表面形貌

2.3 对相结构的影响

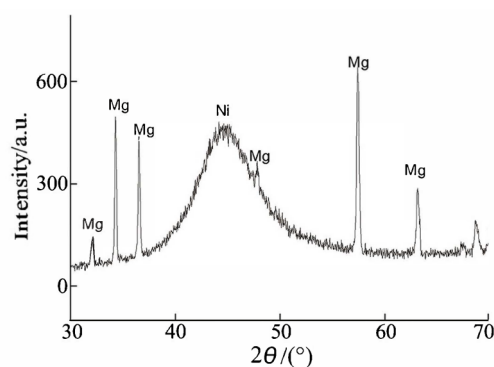
图3为不同沉积时间下镀层的XRD图,可以看出,施镀5 min时,样品表面的图谱中只出现了金属镁的特征峰,这是由于沉积时间太短,仍有大面积镁合金基体未被镀覆。施镀20 min时,图谱中出现了Ni的特征峰,但是仍然存在已减弱的镁的特征峰,说明此时镀层较薄,镀层中有少量孔隙。施镀40 min时,镍的特征峰得到增强,而镁的特征峰基本消失,表明镀层已达到一定厚度。另外,镍的特征峰呈宽化的“漫散状”,这是典型的混晶结构特征,说明镀层是由非晶态和微晶构成,这是由于镀层中P含量足够大时,会有部分磷进入镍的面心立方晶格中引发晶格畸变,导致镀层由晶态部分转变为非晶态结构^[13]。

2.4 对硬度的影响

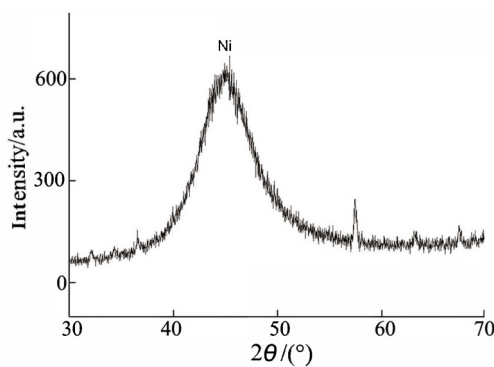
图4为沉积时间和镀层硬度的关系。化学镀前期随着镀层厚度和致密性的增加,镀层硬度显著提高,50 min时达到最高值,随后下降。这是因为化学镀后期镀液中的反应物浓度降低,镀层的增厚主要依赖先前形成的镀层上继续进行自催化沉积反应,此时,晶粒的成长速度较晶核的生成速度快



(a) 5 min



(b) 20 min



(c) 40 min

图3 不同沉积时间下镀层的XRD图

为晶态部分转变

得多,造成镀层上胞状组织粗大,不规则,均匀性下降,从而影响了镀层的硬度^[14]。

2.5 对耐蚀性的影响

将不同沉积时间下获得的样品进行盐雾试验,连续喷雾96 h,观察并记录镀层表面出现第一个腐蚀斑点的时间 τ ,结果如图5所示。可以看出,化学镀镍磷可以有效提高镁合金的耐蚀性,施镀40 min

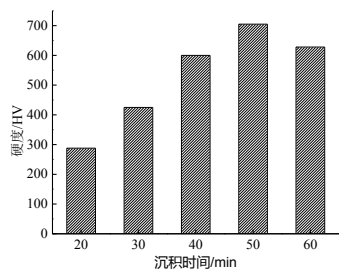


图4 沉积时间和镀层硬度的关系

获得的镀层,耐蚀性最佳。这是由于镀层的耐蚀性主要受镀层厚度和致密性的影响,由沉积40min的镀层经历96 h盐雾试验后的SEM图可知,微观上镀层表面稍许发暗,但是结构未发生改变,胞状组织清晰可见,没有任何腐蚀迹象。施镀时间为20 min时,镀层较薄,耐蚀能力有限,镀层表面在12 h后便出现明显的腐蚀斑点。而施镀60 min获得的镀层,在盐雾试验进行80 h时表面严重发花。分析原因为,耐蚀性的降低是由于镀液质量下降,镀层中容易出现位错,或晶粒内出现气孔,夹杂物等缺陷的原因所导致,所以镀层的耐蚀性随着施镀时间的延长先提高后降低,施镀40 min时的镀层耐蚀性能最好。

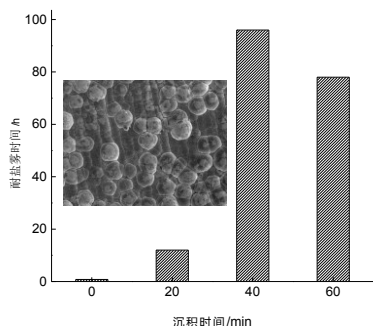


图5 不同样品的耐蚀性结果

3 结论

(1)沉积时间对镁合金直接化学镀镍磷镀层的性能影响显著,沉积时间不宜过长或过短,沉积速率与沉积时间呈反比。施镀40 min即可以获得表面光亮平整的优质镀层,镀层厚度满足工业标准,镀层平整光亮,施镀时间过长,反而镀层表面粗糙。

(2)在本研究中的化学镀工艺条件下,获得的镀层由非晶态和微晶构成,施镀50 min时,镀层的

胞状组织细小均匀,排列紧密,硬度最高。

(3)施镀40 min时的镀层耐蚀性能最佳。所以,考虑镀层综合性能,镁合金直接化学镀镍最佳的沉积时间为40 min。

参考文献

- [1] 张飞飞,温新,李怡,等. 镁合金化学镀镍工艺的研究[J]. 电镀与环保,2016,36(4):24-26.
- [2] 张贤,胡建飞,张楠,等. AZ91HP镁合金化学镀镍磷及镀层性能的研究[J]. 表面技术,2016,45(12):73-77.
- [3] 张立香,卢建树. 镁合金化学镀镍技术进展[J]. 腐蚀科学与防护技术,2013,25(4):334.
- [4] 李英,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.
- [5] SUN C, GUO X W, WANG S H, et al. Homogenization pretreatment and electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2014,24(12):3825-3833.
- [6] HIRSCH J, AL-SAMMAN T. Superior light metals by texture engineering: Optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications [J]. Acta Materialia,2013,61(3):818-843.
- [7] 金永中,杨奎,曾宪光,等. 温度对化学镀Ni-P合金层形貌、硬度及耐蚀性的影响[J]. 表面技术,2015,44(4):23-26.
- [8] 王磊,张永君. 碱活化对镁合金化学镀Ni-P镀层形貌与性能的影响[J]. 电镀与环保,2018,38(4):26-29.
- [9] 冒国兵,孙宇峰,张光胜. pH值对AM60B镁合金化学镀镍的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2010,39(11):2039-2043.
- [10] 刘政军,武小娟,苏允海. 热处理对高磷化学厚镀层耐蚀性能的影响[J]. 热加工工艺,2014,43(18):163-165.
- [11] 马兵,吴向清,谢发勤. ZM5镁合金无铬前处理化学镀镍层的性能[J]. 中国表面工程,2012,25(1):33-38.
- [12] 邵忠财,胡荣,赵立新,等. 镁合金直接化学镀镍层的制备与性能研究[J]. 稀有金属材料与工程,2013,42(S2):259-263.
- [13] 梁平. 碘化钾对铝合金表面化学镀镍的影响[J]. 材料热处理技术,2010,28(5):94-98.
- [14] 谢治辉,余刚. 施镀时间对化学镀镍液阻抗谱及镀层表面形貌的影响[J]. 材料导报,2014,28(24):446-449.