

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.05.002

AZ91 镁合金表面纳米化学复合镀研究

张 勇¹, 刘桂珍², 宋影伟^{3*}

(1. 沈阳功兴科技有限公司, 辽宁 沈阳 110146; 2. 沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870; 3. 中国科学院金属研究所 核用材料与安全评价重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 针对镁合金表面化学性质活泼, 难以通过直接纳米化学复合镀获得高质量镀层的问题, 采用双层复合镀的方法(先进行化学镀 Ni-P 预处理后再进行复合镀)获得了优质的 Ni-P-ZrO₂ 纳米化学复合镀层, 研究了镀液中纳米粉的加入量以及不同搅拌方式对镀层中纳米粉复合量的影响, 并测量了不同纳米粉复合量镀层的显微硬度和耐蚀性。结果表明: 复合镀层的显微硬度随着共沉积的纳米粉量的增多而逐渐增高, 但耐蚀性先增加后降低, 镀层中纳米粉复合量在 5 wt.% 左右时, 镀层的耐蚀性优异, 硬度高。

关键词: 镁合金; 化学复合镀; 纳米粉; 复合量; 耐蚀性; 硬度

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

Study on Nanometer Electroless Composite Plating on AZ91 Mg Alloy

ZHANG Yong¹, LIU Guizhen², SONG Yingwei^{3*}

(1. Shenyang Gongxing Technology Co., Ltd., Shenyang 110146, China; 2. Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China; 3. CAS Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: In view of the active chemical properties on the surface of magnesium alloy and the difficulty of obtaining high-quality coating by direct nano electroless composite plating, a high-quality Ni-P-ZrO₂ nano electroless composite coating was obtained by double-layer composite plating (electroless Ni-P pretreatment before composite plating). The effects of the amount of nano powder in the plating solution and different stirring methods on the composite amount of nano powder in the coating were studied, and the microhardness and corrosion resistance of the coating with different composite amount of nano powder were measured. The results show that the microhardness of the composite coating increases gradually with the increase of the amount of codeposited nano powder, but the corrosion resistance first increases and then decreases. When the amount of nano powder in the coating is about 5 wt.%, the coating has excellent corrosion resistance and high hardness.

Keywords: magnesium alloy; electroless composite plating; nanometer powder; codeposition content; corrosion resistance; hardness

镁合金是最轻的金属结构材料, 有很多优异的性能, 但其化学性质活泼, 耐蚀性差, 使用时需要进

收稿日期: 2021-08-12

修回日期: 2021-10-31

作者简介: 张勇(1985—), 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 表面处理, email: 575892826@qq.com

通信作者: 宋影伟, email: ywsong@imr.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(52171086)

行表面防护^[1]。常见的镁合金防护涂层有微弧氧化膜、化学转化膜、化学镀、电镀等。其中,化学镀Ni-P层是一种金属镀层,硬度高,耐蚀性和耐磨性优良,尤其具有优异的导电性和电磁屏蔽性,这是微弧氧化和转化膜等非金属涂层无法比拟的^[2]。

化学复合镀是在化学镀基础上发展起来的,即在化学镀液中加入SiC、B₄C、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、MoS₂、PTFE、纳米碳管、石墨、金刚石等^[3-5]颗粒,这些颗粒与Ni-P镀层共沉积形成复合镀层,主要用于提高镀层的耐磨性、减摩润滑性等。早期研究加入的是微米级颗粒,当前随着纳米技术的飞速发展,加入的是纳米颗粒。与普通的化学镀Ni-P镀层相比,由于复合了纳米粒子,使复合镀层的耐蚀性、耐磨性等更为优异。然而,镁合金属于“难镀金属”^[6],尤其复合镀液中存在大量纳米粒子,纳米粒子会在镁合金表面吸附影响镀层的沉积,使镁合金表面纳米复合镀工艺更加复杂。此外,复合镀层主要是依靠共沉积的纳米粉改善其性能,影响镀层中纳米粉复合量的因素也很多,如何使纳米粉复合量达到最优范围,实现复合镀层综合性能的大幅提升,尚需进行深入的研究。

1 实验方法

实验材料为铸态AZ91D镁合金,样品尺寸为25 mm×20 mm×2 mm,用SiC水磨砂纸由粗到细打磨到2000#。

化学镀的具体工艺条件如下^[7]:碱式碳酸镍 8~12 g/L,氟化钾 5~10 g/L,次亚磷酸钠 20~25 g/L,柠檬酸钠 10~15 g/L,缓冲剂 10~15 g/L,pH 5.5~6.5,温度 80 °C。化学复合镀是在化学镀的基础上加入3~5 g/L ZrO₂纳米粉(粒径20 nm),1~5 mg/L稳定剂,复合镀过程采用超声波间歇式搅拌。

电化学测试采用的是美国EG & G公司的263系统,使用三电极体系,试样为工作电极,面积为1 cm²,非工作面积用硅胶密封,铂片作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。极化曲线的电位扫描范围是从-250 mV vs. OCP(开路电位)开始,到腐蚀电流急剧增加,扫描速度为0.3 mV/s。电化学阻抗谱(EIS)扫描频率范围为100 kHz~10 mHz,使用振幅为5 mV的正弦波扰动信号,在开路电位下进行测试。电化学测试溶液为3.5% NaCl,初始延迟300 s,每个条件至少测试3次以上。

使用Phillips XL30扫描电镜(SEM)对样品表面形貌进行观察,使用能谱(EDX)对镀层中ZrO₂纳米粉复合量进行分析。

盐雾实验是依照ASTM B117标准进行(5%的NaCl,35 °C,连续喷雾),使用的是江苏淮安市中亚试验设备有限公司生产的YWX/Q型盐雾腐蚀试验箱。

镀层硬度采用DATALETTY 150显微硬度计进行测量,载荷为200 g,加载10 s。每个样品至少测量5个点,取其平均值为最终结果。

2 结果与讨论

2.1 直接复合镀与双层复合镀对比研究

对比了AZ91表面直接Ni-P-ZrO₂纳米化学复合镀,以及先Ni-P化学镀预处理后再复合镀的差异。直接复合镀10 min后的镀层形貌如图1所示。从低倍形貌(图1(a))可以看出,镀层很不致密,存在许多孔洞;从高倍形貌(图1(b))可以看出,镀层由胞状物构成,有些胞状物间空隙很大,有孔洞残留。另外,还可以观察到粘覆在镀层表面的白色颗粒,经EDX分析,这些白色颗粒区域的Zr含量更高,据此可推断这些白色颗粒是吸附在镀层表面的纳米粉,但存在一定团聚,尺寸比单个纳米粉更大。如果镀液中没有纳米粉,直接进行Ni-P化学镀10 min(图1(c)),镀层已将基体完全覆盖,均匀致密,未见孔隙存在^[7]。复合镀层中存在孔洞的可能原因:镀层的初始沉积是依靠裸露的金属镁与镀液中的镍离子发生置换反应进行的^[8]。镁基体浸泡到镀液中后,大量纳米粉会粘覆在表面,遮挡一部分活性中心,导致这些部位镍颗粒无法初始形核,形成孔洞。可见,直接进行复合镀获得的镀层质量较差。

先化学镀30 min后再复合镀10 min的双层复合镀层形貌如图2所示。镀层仍然是由无数胞状物堆积而成,同样可见吸附在表层的纳米粉,但没有孔洞存在。Ni-P化学镀30 min后表面已经生成了致密的镀层,再将其放入到复合镀液中,纳米粉会吸附在镀层表面。此时镍的沉积是依靠自催化反应^[9],整个镀层表面都有自催化功能,即使有纳米粉吸附,但镀层活性点多,后续沉积的镀层会以纳米粉为中心继续生长,逐渐把纳米粉包裹在里面。

直接复合镀2 h的镀层与双层复合镀层(化学镀30 min再复合镀1.5 h)的耐蚀性通过电化学实验进

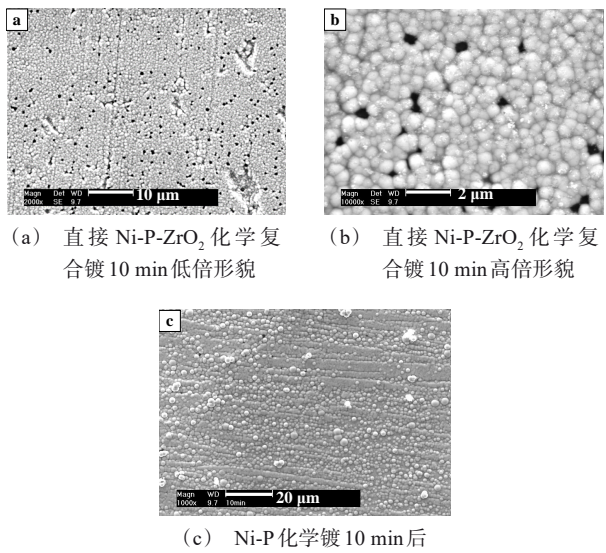


图1 直接Ni-P-ZrO₂化学复合镀和Ni-P化学镀10 min后镀层表面形貌图

Fig.1 SEM images of direct composite plating Ni-P-ZrO₂ and electroless plating Ni-P for 10 min

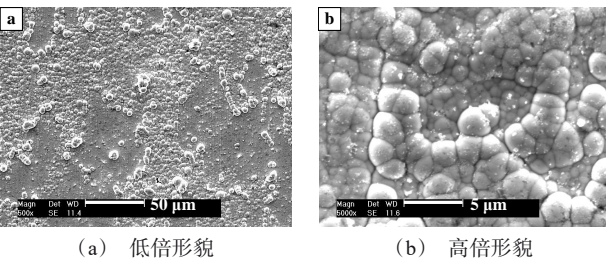


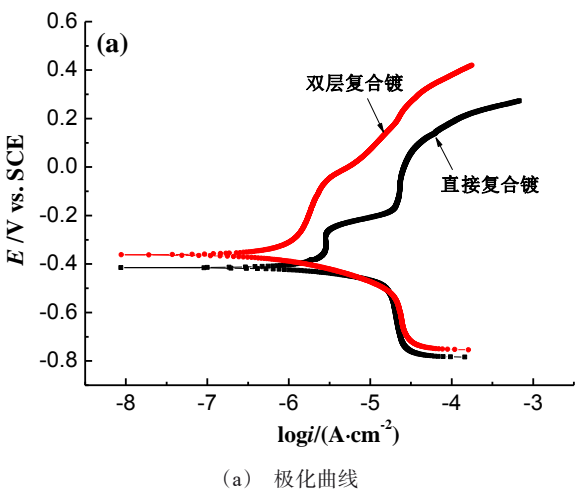
图2 双层复合镀层表面形貌

Fig.2 Surface morphology of double layer composite coatings

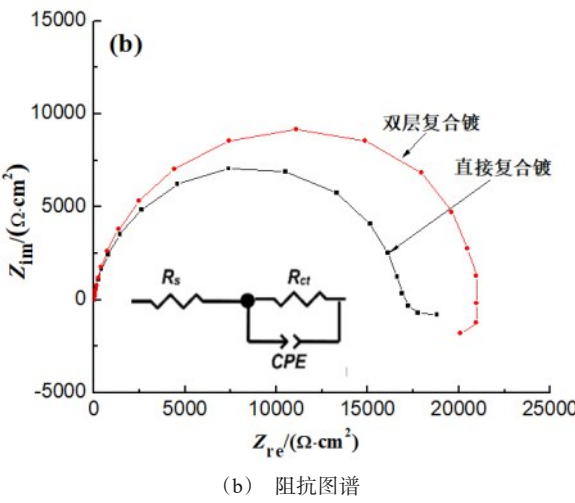
行了对比。极化曲线结果如图3(a)所示,由于阳极区存在钝化趋势,采用阴极曲线进行了拟合,结果见表1。双层复合镀层的自腐蚀电位比直接复合镀层高53.6 mV,自腐蚀电流密度降低3倍以上,这表明双层复合镀层的耐蚀性更佳。由EIS图谱(图3(b))可见,两种镀层的Nyquist图都只包含一个容抗弧,但双层复合镀层的容抗弧半径更大,表2的拟合结果也表明双层复合镀层的阻抗值更高,这说明双层复合镀层的耐蚀性更优。可见,采用双层复合镀可以改善镀层质量,降低孔隙率,提高耐蚀性。

2.2 镀层中ZrO₂复合量影响因素分析

复合镀层主要是依靠共沉积的纳米粉提高其某方面性能。因此,镀层中纳米粉的复合量是一个重



(a) 极化曲线



(b) 阻抗图谱

图3 直接复合镀层和双层复合镀层在3.5%NaCl溶液中的极化曲线和阻抗谱图

Fig.3 Potentiodynamic curves and EIS plots of direct and double composite plating coatings in 3.5% NaCl solution

表1 极化曲线拟合结果

Tab.1 Fitting results of polarization curves

镀层名称	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$b_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$
直接复合镀	12.3	-414.3	-77.5
双层复合镀	3.6	-361.7	-84.1

表2 阻抗拟合结果

Tab.2 Fitting results of EIS

镀层名称	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{\text{ct}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Y_0/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$	n
直接复合镀	9.4	1.7×10^4	1.95×10^{-5}	0.91
双层复合镀	8.2	2.1×10^4	1.88×10^{-5}	0.93

要指标,对纳米粉复合量的影响因素也比较复杂。控制其它参数不变,镀液中加入不同浓度的 ZrO_2 , 采用超声搅拌,共沉积在镀层中的纳米粉含量如图 4 所示。 ZrO_2 的复合量随镀液中的纳米粉加入量的增加而逐渐增加,但超过 4 g/L 后,镀层中 ZrO_2 的复合量增加甚微。化学复合镀过程一般认为包括两个步骤^[10]:第一步是纳米粒子随镀液流动(如搅拌)传送到镀件周围,其中一部分会吸附在表面;第二步是吸附在表面的纳米粉被析出的 Ni-P 镀层包裹,逐步形成复合镀层。随着镀液中 ZrO_2 纳米粉量的增加,吸附在样品表面的纳米粉数量也相应增加,因此共沉积到镀层中的纳米粉量也增多。但镀件表面所能吸附的纳米粉量是有限的,在吸附量达到饱和后,镀层中复合的纳米粉量也趋于稳定。

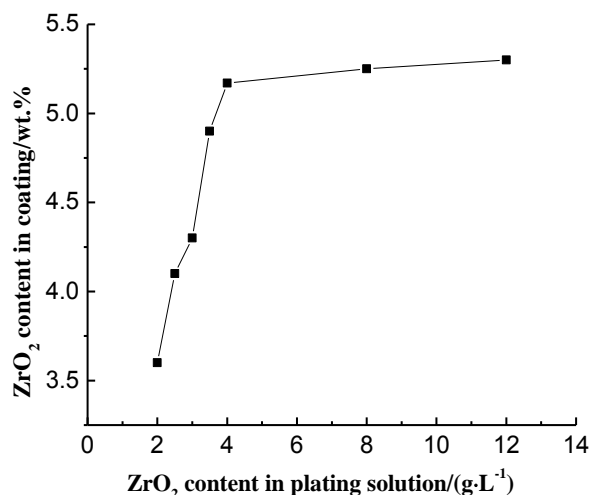


图 4 镀液中纳米粉添加量对镀层中 ZrO_2 复合量的影响

Fig.4 Effect of nanopowder content in bath solution on the weight ratio of ZrO_2 in coatings

化学复合镀过程必须采用合适的搅拌方式,一方面使纳米微粒悬浮于镀液中,并创造与镀件表面有足够的碰撞机会;另一方面有利于排出附着在镀件表面上的微小气泡,保证正常的镀速。为了考察搅拌方式对镀层中纳米粉复合量的影响,复合镀过程对比了两种搅拌方式,一种是机械搅拌,另一种是超声搅拌。从图 5 可见,采用机械搅拌时纳米粉的复合量较低,而超声波搅拌时纳米粉复合量明显增大,是机械搅拌时的两倍多,这就表明超声波搅拌是一种更加适宜的搅拌方式,可以获得更高的纳米粉复合量。超声波搅拌是依靠空化作用形成大量的气泡,其破灭时产生强大冲击波,不但可以破坏纳米颗

粒的软团聚,使纳米颗粒均匀分散在镀液中,增加纳米粉在镀液中的有效浓度,还可以利用强大的冲击波,使纳米粉更紧密的附着在样品表面,进而提高纳米粉在镀层中的复合量。

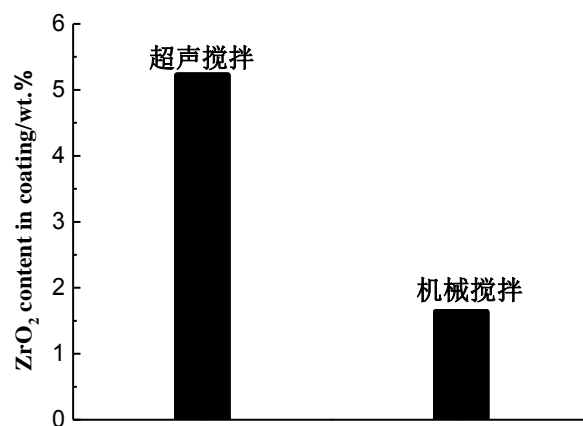


图 5 搅拌方式对镀层中 ZrO_2 复合量的影响

Fig.5 Effect of stirring ways on the weight ratio of ZrO_2 in the coatings

2.3 镀层中纳米粉复合量对镀层性能的影响

镀层中 ZrO_2 复合量对镀层显微硬度的影响如图 6 所示。由图可见,随着纳米粉复合量的增加,镀层的显微硬度逐渐增大,从 615 HV 增加到 750 HV。一方面,由于 ZrO_2 纳米粉是硬质颗粒,随着镀层中复合量的增加,镀层的显微硬度逐渐提高;另一方面,纳米颗粒对镀层起到了弥散强化作用^[11],也会改善镀层硬度,但由于镀层中纳米粉的复合量达到一定值后就基本不变了,镀层显微硬度也趋于稳定。

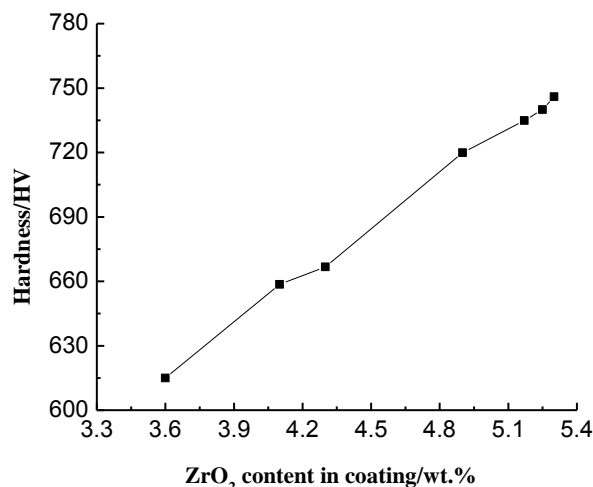


图 6 镀层中 ZrO_2 复合量对显微硬度的影响

Fig.6 Effect of ZrO_2 content on the hardness of coatings

镀层中纳米粉含量对镀层的耐蚀性也有影响。根据复合镀层中性盐雾测试出现腐蚀的时间比较耐蚀性的优劣,结果见图7。随着纳米粉复合量的增加,镀层的耐蚀性逐渐改善,达到最佳值后耐蚀性又变差。纳米粉可黏附在镀层孔隙处,堵塞孔洞,降低镀层孔隙率,提高耐蚀性。但随着纳米粉复合量的增加,裸露在镀层表面没有被Ni-P合金完全包裹的纳米粉也越多,那些嵌合不牢固的纳米粉会脱落使镀层表面形成微小缺陷,腐蚀更容易在这些缺陷处优先发展,使镀层耐蚀性下降。因此,不是纳米粉在镀层中复合的量越多越好,而是存在一个最佳值。本实验采用最佳工艺配方获得镀层中纳米粉复合量在5 wt.%左右,此时镀层耐蚀性优异,硬度也很高。

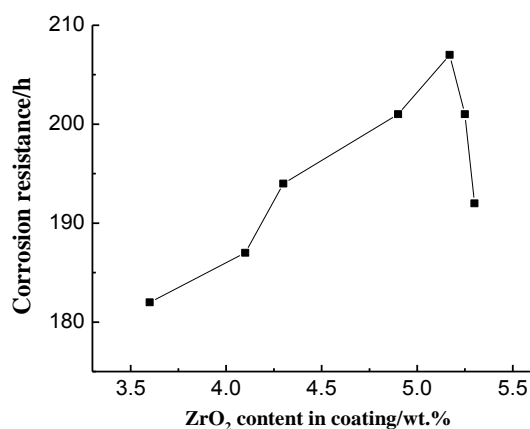


图7 镀层中ZrO₂复合量对耐蚀性的影响

Fig.7 Effect of ZrO₂ content on the corrosion resistance of coatings

3 结论

(1)对比了直接复合镀和双层复合镀层的差别,结果表明双层复合镀层更致密,耐蚀性更优异。

(2)分析了各因素对镀层中纳米粉复合量的影响:随着镀液中纳米粉加入量的增多,镀层中复合的纳米粉含量也逐渐增加,达到一定值后趋于稳定;采用超声波搅拌比机械搅拌获得的镀层纳米粉的复合量更高。

(3)镀层中纳米粉的复合量对镀层的显微硬度和耐蚀性有十分重要的影响。复合镀层的显微硬度

随着共沉积的纳米粉量的增多而逐渐增高;而耐蚀性随着纳米粉复合量的增加,先增加后又降低。纳米粉复合量在5 wt.%左右时镀层耐蚀性优异,硬度也很高。

参考文献

- [1] 宋政伟, 丁莉峰, 王沛霖, 等. 镁合金表面Ni-P/Cu-Zn超疏水复合涂层制备及耐蚀性研究[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(7): 10-14.
- [2] 党在清. 镁合金复合镀层的制备及其结构与性能表征[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(11): 16-19.
- [3] Monir V M, Saatchi A, Ebrahimian-Hoseinabadi M. Deposition and properties of electroless Ni-P-S₄C composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168(2-3): 259-262.
- [4] Chen W X, Tu J P, Xu Z D. Tribological properties of Ni-P-multi-walled carbon nanotubes electroless composite coating[J]. Materials Letters, 2003(7): 1256-1260.
- [5] Yu X H, Wang H Y, Yang Z R. XPS and AES investigation of two electroless composite coatings[J]. Applied Surface Science, 2000, 158: 335-339.
- [6] Song Y W, Shan D Y, Han E H. Comparative study on corrosion protection properties of electroless Ni-P-ZrO₂ and Ni-P coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. Materials and Corrosion, 2007, 58: 506-510.
- [7] 宋影伟, 单大勇, 陈荣石, 等. AZ91D镁合金化学复合镀Ni-P-ZrO₂的工艺与性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 625-630.
- [8] Song Y W, Shan D Y, Han E H. High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 2135-2143.
- [9] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [10] 闫洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
- [11] Zhong S Y, Klosek V, Carlan Y, et al. Modeling of structural hardening in oxide dispersion-strengthened (ODS) ferritic alloys[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51: 2540-2549.