

## 镁合金表面镀覆工艺现状与发展

张明远, 兰伟, 陈亮朝

(重庆科技学院冶金与材料工程学院, 重庆 400050)

**[摘要]** 介绍了镁合金表面化学镀、电镀、干法镀等工艺的基本原理、工艺特点和国内外研究现状。其中, 电镀和化学镀按照直接镀覆和非直接镀覆进行了归类介绍。展望了镁合金表面镀覆工艺未来的发展趋势, 无论是工艺改进还是新工艺开发都将向低成本、高效率、低污染、高质量的方向发展。

**[关键词]** 镁合金; 电镀; 化学镀; 现状

**[中图分类号]** TQ153

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)02-0059-02

## Actuality and Development of Plating Processes on Magnesium Alloys

ZHANG Ming-yuan, LAN Wei, CHEN Liang-zhao

(School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing

University of Science and Technology, Chongqing 400050, China)

**[Abstract]** Actuality, theory, and property of plating processes on magnesium alloys were introduced, such as electroplating, chemistry plating and dry plating. To introduce the electroplating and chemistry plating, processes were divided into direct plating and indirect plating. Whether improving old processes or exploiting new processes, the development of surface treatment processes were expected such as low cost, low pollution, high efficiency and good quality.

**[Key words]** Magnesium alloys; Electroplating; Chemistry plating; Actuality

## 0 引言

镁合金是结构材料中最轻的金属, 且具有许多优越的特性, 例如抗拉强度、比强度高; 减震、降噪音性能和电磁屏蔽性能优良等。镁合金可广泛应用于军工、汽车、飞机、手机、电脑、机电等工业产品<sup>[1]</sup>, 被誉为“21 世纪绿色工程材料”。但镁合金化学性质活泼, 不加以保护很容易腐蚀。人们主要从 2 个方面进行努力: 一方面是通过改变合金的成分和组织结构, 希望镁合金材料本身的防腐性能有所提高, 或表面具有自钝化作用; 另一方面是通过表面处理获得防护层, 这也是目前研究最多的一个方面。

镁合金表面处理的方法很多, 如阳极氧化技术、化学转化膜技术、有机涂层技术、表面镀覆技术等。表面镀覆技术包括电镀和化学镀等, 是传统的表面处理技术之一。但这些工艺应用于镁合金基材却与传统的工艺有很大的不同, 主要是镁合金的电位太低, 表面活性很高, 形成优良的镀层比较困难, 而且都是阴极镀层, 不能对镁合金起到电化学保护作用。镀覆工艺主要是通过镀层的机械隔离作用提高镁合金产品的耐蚀性, 另外可以满足某些工业需求, 比如产品的装饰性。

## 1 镁合金镀覆工艺分类

表面镀覆技术包括电镀、化学镀和非溶液性的干法镀。电

镀是在水溶液中通过电化学方法在金属或非金属表面沉积一层金属或合金的工艺过程, 需要外加电源。化学镀的本质仍然是电化学反应, 但因为不需要外加电源, 故名化学镀。干法镀是用物理方法在镁合金表面沉积金属层, 因为生产条件苛刻, 所以研究较少。在镁合金表面进行电镀、化学镀的具体工艺方法较多, 但总体上可分为浸镀后电镀、浸镀后化学镀、转化后镀覆、直接化学镀和直接电镀等几种方法。有浸镀和预镀的工艺相对比较成熟, 但工艺步骤复杂, 没有浸镀的工艺相对简单, 但还不是很成熟, 是近年来研究的重要课题。本文将有浸镀、预镀或转化的工艺称作分步镀覆, 反之称作直接镀覆。

## 2 镁合金镀覆工艺研究现状

### 2.1 分步镀覆工艺

#### 2.1.1 浸镀后镀覆

浸镀工艺形式上类似于化学镀, 但它不通过还原剂来还原溶液中的金属离子, 而是利用金属的溶解<sup>[1]</sup>来置换溶液中的金属离子形成一层置换金属。镁合金浸镀后电镀或化学镀是先通过浸镀在镁合金表面形成一金属层, 然后再进行后续镀层的镀覆工艺。浸镀层不但提高了基体电位, 还提高了后续镀层与基体的结合力。

##### 1) 浸镀-化学镀镍工艺

化学镀镍是目前较流行的方法, 化学镀镍镀层具有厚度均匀、镀层致密、耐蚀性好、硬度高、耐磨性好等优点<sup>[2-4]</sup>。叶宏等研究了 AZ910D 镁合金化学镀镍工艺, 采用除油→酸洗→活化

**[收稿日期]** 2006-10-31

**[作者简介]** 张明远 (1971-), 男, 甘肃白银人, 工程师, 从事冶金、材料工程技术的研究。



→预浸中间层→化学镀镍的工艺流程,预浸中间层采用浸铝和浸锌两种,结果表明浸锌层与基体之间的结合力高于浸铝层<sup>[5]</sup>。

## 2) 浸镀-预镀铜-化学镀镍(或电镀)工艺

在镁合金进行化学镀镍前,还要进行氰化镀铜和预镀镍的过程来提高化学镀与基体的结合力<sup>[5]</sup>。但镀前处理和镀液大多含有氰化物,化学镀镍的主盐大多是价格昂贵的碱式碳酸镍或乙酸镍。而很多方法都是在经过浸锌后进行氰化电镀铜,然后再进行化学镀、电镀获得沉积层的。常用工艺有 DOW 工艺、NOSK-Hydro 工艺、WCH 工艺<sup>[1]</sup>。针对这些问题,不少学者开始新的实验研究,改进镀液成分和制定合适的工艺参数,以提高镀层的质量。

李立清等对浸锌后以硫酸镍为主盐的化学镀镍工艺进行了研究<sup>[6]</sup>。该研究不仅改变了传统以碱式碳酸镍为主盐的化学镀镍工艺,还分别以不同的酸洗、活化、浸锌及不同  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的用量比确定了此法化学镀镍的最佳工艺参数。另外,马壮等<sup>[7]</sup>研究了镁合金化学镀 Ni-P 合金镀液组成及不同参数对镀速的影响。

## 3) 二次浸镀-化学镀镍(或电镀)工艺

王建泳对 AZ31 镁合金无氰化学镀镍工艺进行了研究。该研究去除了传统工艺的氰化镀铜打底,是在进行了 2 次浸锌后直接进行化学镀镍,工艺流程为:抛光→超声波清洗→碱洗→酸洗→两次浸锌→化学镀镍→热处理。该研究是在 AZ31 镁合金上先进行二浸锌 1min,再用碱式碳酸镍进行化学镀,所得镀层结合力好,而无需氰化铜打底,有利于环保<sup>[8]</sup>。

尹建军等<sup>[9]</sup>对镁合金电镀锌的预处理工艺进行了研究,该工艺不需要预处理氰化镀铜,包括除油、浸蚀、活化、浸锌等各工艺。余刚等<sup>[10]</sup>采用打磨→除油→酸洗→活化→浸锌→活化退除→二次浸锌→电镀锌→电镀铜(各工艺间多次水洗)的工艺流程,用焦磷酸盐镀铜工艺代替氰化镀铜工艺作为过渡铜层的无氰镀工艺,该工艺电镀锌后再电镀铜得到的镀铜层表面致密,镀层耐蚀性能良好。

### 2.1.2 转化后镀覆

通过阳极氧化处理或化学转化处理之后再行镀覆,是将多种表面处理工艺相结合的新工艺。牛丽媛等<sup>[11]</sup>研究了镁合金进行无铬磷化后再化学镀镍。研究发现,无铬磷化膜主要由  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和单质锌组成,而锌可作为结晶的核心质点,使镍磷沉积,磷化膜上沉积的镍磷合金层致密均匀、有较高的耐蚀性。另外,镁合金磷化膜上的 Ni-P 合金层与基体界面呈锯齿状,附着力好,镀层附着强度符合 ISO2819 的要求。

Huo Hongwei 等在 AZ91D 镁合金上进行锡酸盐转化膜处理后化学镀镍,镀层与基体之间有锡酸镁转化膜作为过渡层,覆层结合牢固、耐腐蚀性好<sup>[12]</sup>。

## 2.2 直接镀覆工艺

### 2.2.1 直接化学镀

目前较为常见的是直接化学镀镍工艺,浸氟化物溶液后化学镀镍称为镁上直接化学镀镍<sup>[1]</sup>。该工艺的的优点在于无需氰化镀铜打底,活化后直接化学镀镍,这样就减少了环境污染、节省了能源。

现在出现的化学镀镍工艺,主要是在镀前预处理液和镀液

成分工艺参数上做了多方面的研究,以提高镀层的性能、节约成本 and 减少对环境的污染。传统的化学镀镍多以碱式碳酸镍作为主盐进行直接化学镀,所得的镀层具有较高的耐腐蚀性。贾志华等<sup>[13]</sup>在化学镀镍磷溶液中加入少量的铜盐或氟化铜,得到 Ni-Cu-P 三元合金镀层,进一步增加了镁合金的耐蚀性和导电性。饶乾合金镀层,进一步增加了镁合金的耐蚀性和导电性<sup>[13]</sup>。饶乾阳等<sup>[14]</sup>则对镁合金进行适当的前处理后直接在其表面镀 Ni-W-P 合金组织,所得镀层与机体有良好的结合力和较高的硬度。

用碱式碳酸镍进行化学镀镍所得的镀层虽性能优越,但碱式碳酸镍价格昂贵。刘新宽等<sup>[15]</sup>以硫酸镍作为镍源,向镀液中加入氟化物,开发了化学镀镍的新工艺,所得镀层结合力合格,硬度远高于镁合金基体,与普通化学镀层相当,耐蚀性较好,但与普通基体材料上的化学镀层防护性能相比要差一些。李建中等<sup>[16]</sup>则研究了以硫酸镍为主盐的“无氟绿色环保”的镁合金化学镀液。该工艺在镀液中加入了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作为缓冲剂,有效地提高了化学镀镍速度和调节镀层与基体的结合力,缓冲化学镀过程中 pH 值变化,所得镀层均匀致密、空隙率小、与基体结合好且耐蚀性好。

目前直接化学镀镍工艺还有先以碱式碳酸镍为主盐进行直接化学镀镍,再以硫酸镍为主盐进行第二步化学镀镍<sup>[17-19]</sup>,该工艺方法镀速快于一般的直接化学镀镍,镀层表面光亮、结合力好、厚度均匀、具有很好的耐蚀和耐磨性。

### 2.2.2 直接电镀

在镁合金上直接电镀是最近出现的一种新工艺,该工艺在经过前处理后采用脉冲电流进行预镀镍,再用脉冲电流或恒电流方法电沉积镍<sup>[20]</sup>。此类新工艺的出现,突破了镁合金上不能直接进行电镀的局限,所得镀层具有非晶态结构,且均匀、致密、耐蚀性能优异。同时简化了工艺环节,有利于节约能源、资源和降低污染。

## 2.3 干法镀覆

除了在水溶液中进行化学镀、电镀之外,还有一些方法不是在溶液中进行,这些方法没有镀覆溶液的排放,是比较清洁的生产工艺。热喷镀金属就是其中之一,如热喷镀铝,其原子可以扩散进入镁合金基体,与之结合良好<sup>[21]</sup>。物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)技术在镁合金表面镀覆技术中的应用<sup>[22-23]</sup>,使镁合金表面处理方法的研究视野更加开阔。这些干法镀覆的问题在于往往需要特殊的设备条件,而且不易于批量生产较大型的工件。

## 3 展 望

在研究镁合金表面镀覆新工艺新技术的同时,也有不少学者对传统工艺不断地进行研究、改进,以求在传统工艺上有新的突破和发展。无论哪一种工艺方法的研究,它都将朝着低成本、高效率、低污染、高质量的方向发展。表面镀覆技术与其它表面处理技术的综合开发也将是镁合金表面处理技术发展的一种具体表现。

(下转第 75 页)



fibers [J]. Plat. Surf. Finish, 1990, 77 (5): 130-132

- [3] 李艳,肖清贵. 镀铜石墨粉的制备研究[J]. 表面技术, 2006, 35 (1): 60-62
- [4] Kang S K, Purusnotnman S. Development of low cost, low temperature conductive adhesives [A]. Proceedings of the 48th Electronic Components and Technology Conference [C]. IEEE, 1998. 1031-1035
- [5] 路庆华. 新型导电胶的研究(II)耐银迁移导电胶的研究[J]. 功能

材料, 1998, 29 (4): 439-441

- [6] 李世鸿,郎彩,杜红云,等. 中温固化金导电胶的研究[J]. 中国胶粘剂, 1998, 7(5): 1-3
- [7] 杨德容,郑小玲,张露露,等. 鳞片石墨对环氧涂层耐水性性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25 (4): 27-29
- [8] 王周福,庞业华,孙加林,等. 天然鳞片石墨在水中的分散性研究[J]. 化工矿物与加工, 2002, 31 (11): 1-3

(上接第60页)

#### [参考文献]

- [1] 许振明,徐孝勉. 铝和镁的表面处理[M]. 上海:上海科技出版社, 2005. 405-440
- [2] Xiang Y H, Hu W B, Liu X K, et al. Initial deposition mechanism of electroless nickel plating on magnesium alloys [J]. Trans. IMF, 2001, 79 (1): 30-32
- [3] Fairweather W A. Electroless nickel plating of magnesium [J]. Trans IMF, 1997, 75 (3): 113-117
- [4] Sharma A K. Electroless nickel plating on magnesium alloy [J]. Metal Finishing, 1998, (3): 10-18
- [5] 叶宏,孙智富,张鹏,等. 镁合金化学镀镍研究[J]. 材料保护, 2003, 36 (3): 27-29
- [6] 李立清,肖友军. 镁合金上化学镀镍工艺的研究[J]. 南方冶金学院学报, 2004, 25 (5): 54-58
- [7] 马壮,孙方红,胡文全. 镁合金化学镀 Ni-P 的工艺研究[J]. 表面技术, 2005, 34 (6): 45-47
- [8] 王建泳,成旦红,张庆,等. AZ31 镁合金无氰化学镀镍工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25 (3): 43-46
- [9] 尹建军,李元东,梁卫东,等. 镁合金表面电镀锌的预处理工艺研究[J]. 甘肃工业大学学报, 2003, 29 (1): 36-38
- [10] 余刚,刘云娥,胡波年,等. 镁合金焦磷酸盐镀铜工艺的研究[J]. 湖南大学学报, 2005, 32 (4): 77-81
- [11] 牛丽媛,李光玉,江中浩,等. 镁合金镀镍磷合金及无铬前处理工艺[J]. 吉林大学学报(工学版), 2006, 36 (2): 148-152

(上接第67页)

从表1可知,化学镀经400℃左右的热处理后,其硬度可以达到镀硬铬的水平。模具经化学镀后,不必进行修理,可直接用于生产。

### 3 应用

图1、图2为经过化学镀处理的拉深模,图1为凸模,图2为凹模。

图1 凸模

Figure 1 Punch

图2 凹模

Figure 2 Die

化学镀镍后的拉深模,已在广东东莞等一些生产厂进行了

- [12] Huo Hongwei, Li Ying, Wang Fuhui. Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer [J]. Corrosion Science, 2004, 46: 1467-1477
- [13] 贾志华,王玉平. 镁及镁合金化学镀 Ni-Cu-P 三元合金工艺[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23 (3): 6-8
- [14] 饶乾阳,蒙继龙,吴大庆,等. 镁合金化学镀 Ni-W-P 合金的研究[J]. 表面技术, 2005, 34 (3): 38-39, 45
- [15] 刘新宽,向阳辉,胡文彬,等. 镁合金化学镀工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23 (5): 16-18
- [16] 李建中,邵忠财,田彦文. 以硫酸镍为主盐的镁合金化学镀镍[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15 (1): 152-156
- [17] 饶乾阳,蒙继龙,徐建. 镁合金化学镀镍-磷新工艺[J]. 新技术新工艺, 2005, (3): 63-64
- [18] 李建中,邵忠财,郝建军,等. “两步”法镁合金化学镀镍的研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2005, 26 (3): 282-284
- [19] 玄兆丰,刘景辉,王立夫,等. AZ91D 镁合金直接化学镀镍工艺的研究[J]. 汽车工艺与材料, 2005, 8: 20-21
- [20] 罗胜联,戴磊,周海晖,等. 镁合金新型电镀工艺研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2006, 33 (3): 106-109
- [21] 闫忠琳,赵玮霖,叶宏. 镁合金表面热喷涂及扩散处理[J]. 焊接, 2006, (7): 24-26
- [22] Frank Hollstein, Renate Wiedemann, Jana Scholz. Characteristics of PVD-coatings on AZ31hp magnesium alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, (162): 261-268
- [23] 吴国松,曾小勤,郭兴伍. 气相沉积膜层在镁合金表面改性中的应用[J]. 材料工程, 2006, (1): 61-65

应用,使用效果良好,不但硬度高、耐磨性好,而且摩擦因数小,经过热处理的模具是普通模具使用寿命的2~3倍。

#### [参考文献]

- [1] 邹济林. 表面强化技术在模具型腔的应用[J]. 模具工业, 2001, 243 (5): 44-47
- [2] 梁平. Ni-P 化学镀层正交实验设计及形貌结构分析[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24 (11): 15-16
- [3] 黄林国. Ni-P 化学镀层在动态加载条件下的摩擦学性能研究[J]. 中国表面工程, 2003, 58 (1): 27-28
- [4] 高红霞. Ni-P-SiC-PTFE 化学复合镀层摩擦性能研究[J]. 表面技术, 2003, 32 (2): 31-32
- [5] 张放. 化学镀在模具上的应用及修复[J]. 表面技术, 2003, 32 (4): 63-64
- [6] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论与实践[M]. 北京:国防工业出版社, 2000. 77-78